

UTILIZAÇÃO DE TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL NO ESTUDO DO MECANISMO DE DESSULFURAÇÃO DO FERRO GUSA POR MISTURA CONTENDO MAGNÉSIO E CAL

*

Elton Volkers do Espírito Santo¹

Flaviani Marculano Marchesi²

Diego Santa Rosa Coradini³

Caio Vaccari Silva³

Anna Paula Littig Berger⁴

José Roberto de Oliveira⁵

Resumo

O objetivo deste trabalho é utilizar a termodinâmica computacional para estudar as reações envolvidas no processo de dessulfuração de ferro gusa por misturas contendo magnésio e cal. A princípio, as misturas foram definidas e em seguida foram realizadas simulações por meio do software FactSage 7.0. Com base nas condições de equilíbrio entre ferro gusa e as misturas consideradas pode-se identificar as fases presentes na escória final e determinar que o magnésio tem como função desoxidar o metal líquido e reduzir a CaO a cálcio, que, por outro lado, remove o enxofre do ferro gusa formando sulfeto de cálcio, que é muito estável na escória e evita problemas de reversão de enxofre, muito comum quando apenas o magnésio é empregado como agente dessulfurante em processos de injeção. Foi estabelecido também que a melhor condição para não haver formação de sulfeto de magnésio na escória é mediante utilização de misturas com até 30% de magnésio, além de discutir um caso encontrado na literatura.

Palavras-chave: Dessulfuração; Magnésio; Ferro Gusa; Termodinâmica Computacional.

USE OF COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS IN THE STUDY OF THE MECANISM OF HOT METAL DESULFURIZATION BY MIXTURES CONTAINING MAGNESIUM AND LIME

Abstract

The aim of this work is to use computational thermodynamics to study the reactions involved in hot metal desulfurization by mixtures containing magnesium and lime. At first, the mixtures were defined and then the simulations were done by the software FactSage 7.0. Based on the equilibrium conditions between hot metal and mixtures, it was possible to identify the phases present in the final slag and to determine that the function of magnesium is to deoxidize the liquid metal and to reduce CaO to calcium, which, on the other hand, removes the sulfur from the hot metal forming calcium sulfide, which is very stable in slag and avoids problems of resulfurization, very common when only magnesium is used as a desulfurising agent in injection processes. It was also established that the best condition for not forming magnesium sulfide in the slag is through the use of mixtures with magnesium content no higher than 30%, besides discussing a case found in the literature.

Keywords: Desulfurization; Magnesium; Hot Metal; Computational Thermodynamics.

- ¹ *Graduando em Engenharia Metalúrgica, 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 *Engenheiro Metalurgista e Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, Espírito Santo, Brasil.*
- ⁴ *Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, Espírito Santo, Brasil.*
- ⁵ *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 é comumente realizada via agitação mecânica em KR ou por injeção de mistura, tanto em carro torpedo quanto em panela de transferência, sendo o primeiro menos eficiente devido à geometria inadequada do recipiente para que ocorra completa interação entre banho e mistura dessulfurante.

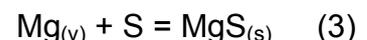
Por apresentar elevada agitação mecânica, isto é, alta transferência de massa no interior do banho, no processo de dessulfuração em KR o principal agente dessulfurante utilizado é a cal (CaO), mais barata e que possui o inconveniente de ser pouco eficiente, já que os produtos de dessulfuração se aderem à partícula, retardando e até mesmo cessando a cinética do processo. De acordo com Ohya, citado por Grillo et al [1], quando 15% do CaO é convertido em CaS o poder dessulfurante do CaO é praticamente aniquilado. Já nos processos de injeção, por não possuírem agitação considerável do sistema, são empregados agentes dessulfurantes mais eficientes do ponto de vista de formação de fases sólidas que prejudicam a cinética do processo. Dentre eles, tem destaque o carbureto de cálcio (CaC₂) e o magnésio metálico (Mg).

Em relação ao uso desse último como agente dessulfurante, há pouco estudo na área e a escassez de informações acerca do mecanismo das reações envolvidas no processo é grande. Ainda assim, há conflitos na literatura sobre como se dá a interação entre magnésio e enxofre no ferro gusa. Segundo Irons e Guthrie, citados por Yang et al [2], que estudaram a cinética de dessulfuração do ferro gusa por vapor de magnésio, a maior parte da dessulfuração ocorre por precipitação nas partículas de sulfeto de manganês (MgS) presentes no banho em vez de ocorrer na interface das bolhas de vapor de magnésio com o metal líquido. Assim, eles acreditavam que a dissolução das bolhas no metal determina a taxa de dessulfuração. Irons e Guthrie, citados por Ma et al [3], mostraram em seus trabalhos que a proporção de bolhas e magnésio dissolvido era de 1:9. Corroborando essa ideia, Nosochenko et al, citado por Dyudkin et al [4], aponta que a reação do magnésio dissolvido com enxofre no banho é termodinamicamente mais favorável e mais eficiente, já que o processo de dessulfuração ocorre através de todo o volume do banho metálico, em vez de ocorrer apenas na interface das bolhas com o metal. Segundo essa visão, como mostra a Equação 1 e 2, a reação predominante seria [4]:



$$\Delta G^0 = -299717,6 + 117,1T \text{ (J/mol)} \quad (2)$$

Por outro lado, Nakanishi et al, citado por Yang et al [2], assume que é muito baixa a solubilidade do magnésio no ferro gusa para haver significativa quantidade para reagir, e, conseqüentemente, a reação de dessulfuração ocorre na interface bolha/metal líquido, sendo a taxa controladora do processo aquela relativa à etapa de transferência de massa do enxofre dissolvido no banho até a bolha de magnésio, sendo a reação proposta representada pela Equação 3 e 4 [4]:



$$\Delta G^0 = -435762,6 + 184,5T \text{ (J/mol)} \quad (4)$$

Apesar do crescente interesse pelo uso de injeção de magnésio como agente dessulfurante, seu uso de forma pura traz alguns inconvenientes. Por possuir ponto de vaporização normal igual a 1090 °C, muito abaixo das temperaturas de pré-

tratamento de gusa (entre 1300 e 1400 °C, geralmente), há intensa geração de bolhas de magnésio vapor, que, ao aflorarem à superfície do banho se rompem, causando forte agitação e podendo gerar transbordo de gusa e escória. Ademais, como o magnésio vaporiza quase que instantaneamente ao entrar em contato com o ferro gusa líquido, dependendo do tempo de residência das bolhas na coluna de metal, pode não haver tempo suficiente para que o magnésio vapor se dissolva no banho ou para que haja reação de dessulfuração na interface bolha/metal, o que tornaria o processo pouco eficiente. O alto custo do material e o problema de reversão de enxofre para o banho devido à baixa estabilidade do MgS na escória também contribuem para o desinteresse de aplicação de mono injeção de magnésio metálico.

Com o propósito de contornar esses problemas, a indústria tem optado por fazer a injeção conjunta de magnésio com outro agente dessulfurante. Nos últimos anos, conforme aponta Yang et al [2], muita pesquisa tem sido feita para haver maior controle na forma como o vapor de magnésio é liberado no banho. Uma opção muito usada recentemente é a co-injeção de magnésio com cal, embora os mecanismos envolvidos no processo ainda não sejam claros. Como relatado por Rath e Hüsken [5], nessa situação o magnésio é usado principalmente como desoxidante do ferro gusa líquido e como redutor do CaO a cálcio metálico, que se dissolve no banho, enquanto o MgO formado flutua para a escória. Segundo eles, o cálcio então estaria livre para reagir com o enxofre dissolvido e formar CaS, composto muito estável na escória, diminuindo assim o risco de reversão. Conforme seus resultados, a co-injeção de magnésio e cal promove maior eficiência no processo de dessulfuração em relação à mono-injeção de magnésio, reduzindo custo e tempo de operação para maiores teores iniciais de enxofre (acima de 600 ppm). Dessa forma, se mostra uma opção muito flexível para superar os desafios diários nas aciarias.

Já de acordo com Costa et al, citado por Filho et al [6], existe um equilíbrio entre CaO, cálcio e oxigênio dissolvidos e a reação de dissociação do CaO é fomentada quando as partículas de cal se encontram na interface metal líquido/bolha de magnésio. Da mesma forma, CaS é formado devido à dessulfuração pelo cálcio dissolvido, bem como MgO, produto da desoxidação promovida pelo magnésio.

Embora a co-injeção de Mg-CaO seja uma saída encontrada para amenizar o inconveniente da reversão de enxofre, Visser e Boom [7] relatam em seus estudos a presença de inclusões de sulfeto de manganês (MgS) em amostras de ferro gusa retiradas tanto a 0,5 m de profundidade do banho quanto logo abaixo da camada de escória, enquanto não foi detectada a presença desse composto na escória de topo segundo os trabalhos de Ender et al, citado por Visser e Boom [7].

Portanto, o presente trabalho tem por objetivo analisar, de acordo com as condições de equilíbrio gusa/escória geradas por termodinâmica computacional, o mecanismo que governa a dessulfuração quando magnésio e cal são empregados como agentes dessulfurantes, definir quais condições (proporção de magnésio e cal da mistura e teor de enxofre inicial do ferro gusa) são favoráveis à formação de MgS na escória, além de analisar termodinamicamente o caso exposto por Visser e Boom [7], encontrado na literatura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Determinação das misturas para análise do mecanismo de dessulfuração

As misturas de Mg-CaO utilizadas como entrada para as simulações termodinâmicas desse tópico foram baseadas naquelas usadas por Rath e Hüsken [5], quando analisaram e compararam os custos relativos de dessulfuração tanto por mono-injeção de magnésio quanto por co-injeção de magnésio e cal, em seu estudo para modernização das estações de dessulfuração da Shanxi Taigang Stainless Steel Co., Ltd. (TISCO).

Para determinar as massas das misturas, utilizou-se o mesmo consumo específico sugerido pelos autores acima, assim como as mesmas proporções de magnésio e cal, aproximadamente na relação de 1:4. Vale ressaltar que as massas de mistura variaram de acordo com o teor inicial de enxofre (250 e 600 ppm) para um enxofre final de 50 ppm. A mistura denominada B1 refere-se àquela usada para um teor inicial de enxofre de 250 ppm, enquanto que B2 refere-se à 600 ppm de enxofre inicial. As massas originais das misturas, para consumo por tonelada de gusa, podem ser conferidas na Tabela 1. Já a composição padrão do ferro gusa considerado consta na Tabela 2.

Tabela 1. Composição química em massa e massa das misturas dessulfurantes originais

Misturas	Composição Química (kg)		Massa da mistura (kg)
	Mg	CaO	
B1	0,37	1,30	1,67
B2	0,63	2,21	2,84

Fonte: Autor.

Tabela 2. Composição química do ferro gusa considerado para simulação

Composição Química (%)						
Fe	C	Mn	Si	P	S	O
~ 94,80	4,2	0,6	0,3	0,06	0,025 e 0,06	0,001

Fonte: Autor.

Como adaptação das misturas para simulação termodinâmica, com o objetivo de facilitar a obtenção dos resultados, considerou-se um consumo específico de mistura para 100 g de ferro gusa. Como a massa da mistura representa um valor muito baixo em relação à massa do ferro gusa, o que não gera influência significativa nos resultados, a massa total considerada para o sistema foi de 100 g. Para avaliar a influência do magnésio e da cal nas fases formadas na escória, primeiramente a massa de magnésio foi aumentada em 5, 10, 15 e 20%, mantendo a mesma massa de cal. Em seguida o mesmo procedimento foi tomado para a massa de cal. O teor de enxofre inicial do ferro gusa também foi variado, primeiro 250 e depois 600 ppm, havendo variação, portanto, da massa da mistura. A temperatura usada nos testes foi 1350 °C. As misturas consideradas para análise estão descritas na Tabela 3:

Tabela 3. Composição química em massa e massa das misturas dessulfurantes para simulação

Misturas	Composição Química (g)		Massa da mistura (g)
	Mg	CaO	
B1	0,037	0,130	0,167
B1-5M	0,039	0,130	0,169
B1-10M	0,041	0,130	0,171
B1-15M	0,043	0,130	0,173
B1-20M	0,044	0,130	0,174
B1-5C	0,037	0,137	0,174
B1-10C	0,037	0,143	0,180
B1-15C	0,037	0,150	0,187

B1-20C	0,037	0,156	0,193
B2	0,063	0,221	0,284
B2-5M	0,066	0,221	0,287
B2-10M	0,069	0,221	0,290
B2-15M	0,072	0,221	0,293
B2-20M	0,076	0,221	0,297
B2-5C	0,063	0,232	0,295
B2-10C	0,063	0,243	0,306
B2-15C	0,063	0,254	0,317
B2-20C	0,063	0,265	0,328

Fonte: Autor.

2.2 Determinação das condições em que há formação de MgS na escória

Para determinar as condições em que há possibilidade termodinâmica de formação de MgS na escória, ou seja, possíveis problemas de reversão de enxofre, foram testados 77 diferentes casos, variando-se as proporções de Mg-CaO e o teor inicial de enxofre e mantendo a temperatura de 1350 °C constante, bem como a massa de 0,167 g de mistura (em relação a 100 g de ferro gusa). As proporções de magnésio nas misturas foi variada de 100 a 0% (sendo o complementar de CaO), reduzida de 10 em 10%, ou seja, 11 proporções diferentes. Já os teores de enxofre inicial foram de 150, 300, 450, 600, 750, 900 e 1000 ppm. A composição química do ferro gusa foi basicamente a mesma usada no tópico anterior. Por se tratar de um grande número de situações, os dados das mesmas não serão apresentados.

2.3 Simulação para análise de um caso da literatura

As corridas e misturas usadas por Visser e Boom [7] em seus estudos para otimização da dessulfuração na BOS N° 2 (Corus Strip Products IJmuiden) foram simuladas para determinar as fases presentes na escória de equilíbrio. Os dados das duas corridas, bem como a quantidade de cada agente nas misturas estão descritos na Tabela 4:

Tabela 4. Composição química das corridas, temperatura e composição das misturas para simulação

Corridas	Composição Química (g)							T(°C)	Misturas (g)	
	Fe	C	Si	Mn	P	S	Ti		Mg	CaO
Heat 1	94,65	4,2	0,35	0,6	0,06	0,02	0,12	1370	0,041	0,250
Heat 2	94,54	4,2	0,44	0,6	0,06	0,025	0,14	1399	0,051	0,260

Fonte: Autor.

2.4 Determinação das condições de equilíbrio das reações de dessulfuração

A determinação das condições de equilíbrio das reações de dessulfuração foi realizada mediante utilização do *software* FactSage 7.0. Para tanto, os dados de entrada necessários foram a massa e composição química do ferro gusa, bem como a massa e composição química das misturas. Os bancos de dados selecionados para avaliar o equilíbrio gusa/mistura foram o Factps, FToxid e FTmisc. 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 é utilizado para a avaliação dos compostos formados na fase líquida das misturas. O banco de dados FTmisc é utilizado para avaliar as condições de equilíbrio de reação de dessulfuração, tendo como sub-banco de dados o Liquid, já que a 1350 °C o ferro gusa está totalmente líquido.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise do mecanismo de dessulfuração

Depois de feitas as simulações para as 18 misturas com o ferro gusa proposto, foram obtidos os resultados de equilíbrio do sistema para o metal líquido e a escória formada. Para nenhuma das condições propostas houve geração de escória líquida, nem formação de gás. A escória sólida gerada em todos os casos foi composta por carbureto de cálcio (CaC_2), óxido de magnésio (MgO), sulfeto de cálcio (CaS) e óxido de cálcio (CaO), com diferenças nas frações em massa. Em todas as situações a composição final do ferro gusa foi similar. Como exemplo, a Tabela 5 mostra a composição de equilíbrio do metal usando a mistura B2:

Tabela 5. Composição química em massa do ferro gusa no equilíbrio com a mistura B2

Composição Química (g)						
Fe	C	Si	S	O	Ca	Mg
95,155	4,186	0,300	3,337E-07	1,976E-08	9,401E-05	1,501E-03

Fonte: Autor.

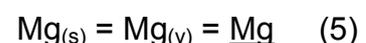
Para a escória gerada pelo equilíbrio com a mesma mistura temos a composição em massa descrita na Tabela 6:

Tabela 6. Composição química em massa da escória no equilíbrio do ferro gusa com a mistura B2

Composição Química (g)			
$\text{CaC}_2(\text{s})$	$\text{CaS}(\text{s})$	$\text{MgO}(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$
0,038	0,135	0,102	0,083

Fonte: Autor.

Como observado na Tabela 5 o enxofre de equilíbrio é muito baixo, portanto, todas as misturas têm o mesmo potencial termodinâmico de dessulfuração. Pode-se notar também que o teor de oxigênio de equilíbrio é igualmente baixo, o que confirma que o magnésio, em misturas Mg-CaO, age como desoxidante do banho, formando MgO na escória. Além disso, a Tabela 6 mostra três compostos de cálcio na escória: CaC_2 , CaS e CaO . Tendo em vista que o CaO já é adicionado na mistura e assim o excesso vai pra escória, pode-se afirmar que durante o processo o CaO é reduzido pelo magnésio, o que faz com que haja cálcio e oxigênio dissolvidos no banho. O oxigênio gerado é consumido pelo magnésio e o cálcio reage com o enxofre, havendo também reação do mesmo com o carbono para gerar CaC_2 . O teor de equilíbrio de cálcio dissolvido no ferro gusa na Tabela 5 confirma o exposto acima. Além disso, a ausência de MgS na escória evidencia a falta de estabilidade desse sulfeto. As reações comentadas acima estão representadas a seguir (Equação 5, 6, 7, 8, 9):





De modo a reforçar a tese de que o CaO é reduzido pelo magnésio, foi feito um balanço de massa envolvendo o MgO gerado no equilíbrio. Partindo do pressuposto de que o banho é desoxidado pelo magnésio, tem-se que uma fração da massa de MgO na escória foi gerada por essa reação (7). A partir do valor da massa total de MgO pode-se encontrar o quanto de MgO foi gerado pela redução do CaO pelo magnésio (6). De acordo com a Tabela 7, nota-se que em todas as situações a massa de MgO gerada pela redução do CaO foi acima de 95% do total, o que confirma aquilo que foi exposto. Esse mecanismo de dessulfuração torna o processo eficiente por fazer com que não haja formação de fases sólidas em torno do agente dessulfurante, visto que a reação de retirada do enxofre do banho se processa mediante reação com o cálcio dissolvido, o que reduz o consumo específico de mistura em comparação com o uso de CaO apenas.

Tabela 7. Balanço de massa do MgO. Porcentagem de MgO gerada pela desoxidação do banho e porcentagem de MgO gerada pela redução do CaO

Misturas	%MgO(Desoxidação)	%MgO(Redução do CaO)
B1	4,28	95,72
B1-5M	4,05	95,95
B1-10M	3,85	96,15
B1-15M	3,66	96,34
B1-20M	3,58	96,42
B1-5C	4,28	95,72
B1-10C	4,28	95,72
B1-15C	4,28	95,72
B1-20C	4,28	95,72
B2	2,47	97,53
B2-5M	2,36	97,64
B2-10M	2,25	97,75
B2-15M	2,16	97,84
B2-20M	2,04	97,96
B2-5C	2,47	97,53
B2-10C	2,47	97,53
B2-15C	2,47	97,53
B2-20C	2,47	97,53

Fonte: Autor.

A discussão anterior vai de encontro ao Diagrama de Ellingham de estabilidade de óxidos, que mostra quais elementos formam os óxidos mais estáveis. Como mostrado na Figura 1, quanto mais abaixo, ou seja, quanto menor o potencial de oxigênio de formação do óxido, mais estável ele será. Portanto, segundo o diagrama, o CaO é o óxido mais estável nas temperaturas normais de dessulfuração. Já o MgO se encontra na terceira colocação. O magnésio, portanto, seria o melhor candidato a redutor do CaO no caso exposto. Como já foi mostrado que tal redução ocorre, uma possível explicação para a divergência entre os dados da simulação e do diagrama de Ellingham seria que, nesse último, admite-se estado padrão, ou seja, condições diferentes daquelas às quais os sistemas de análise foram submetidos. Portanto, os dados supracitados confirmam as informações relatadas por Rath e Hüsken [5].

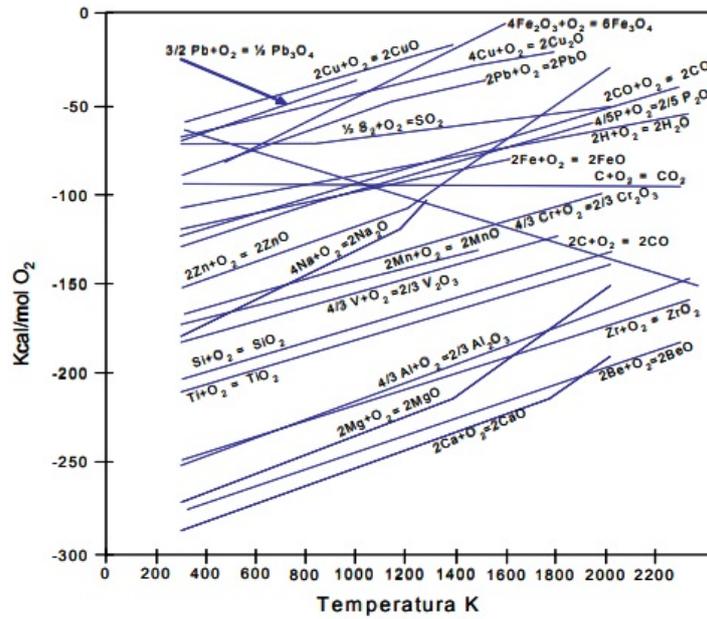


Figura 1. Diagrama de Ellingham. Fonte: Kirmse, 2006. [8]

Como forma de analisar a influência da variação da massa de magnésio e cal nas fases formadas na escória, gráficos foram gerados. A Figura 2 mostra a variação das quantidades das fases formadas na escória quando se aumentou a massa de magnésio e cal, para um teor de enxofre inicial de 250 ppm. Já a figura 3 mostra a mesma variação, só que para um teor de enxofre de 600 ppm.

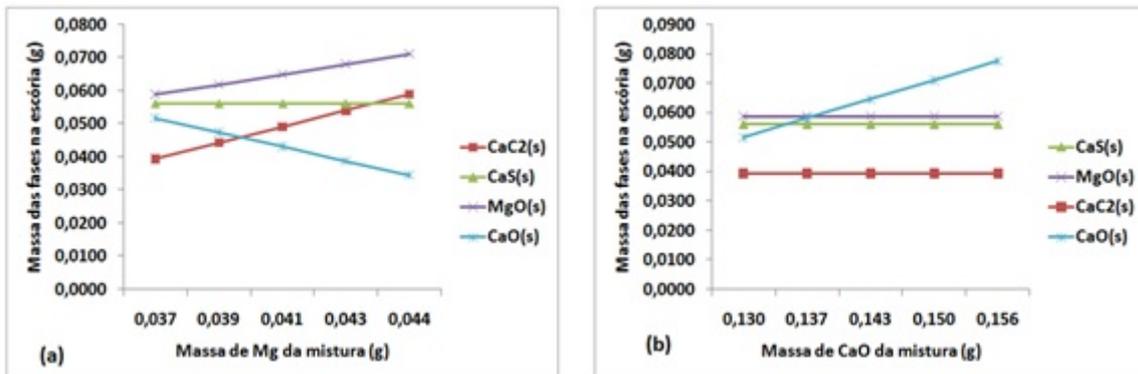


Figura 2. Variação das quantidades das fases formadas na escória com a) variação da massa de Mg e b) variação da massa de CaO para enxofre inicial de 250 ppm.

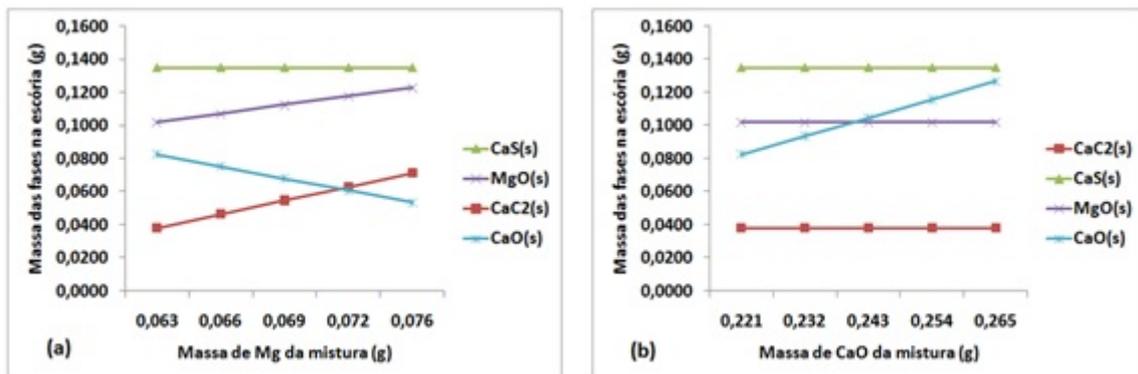


Figura 3. Variação das quantidades das fases formadas na escória com a) variação da massa de Mg e b) variação da massa de CaO para enxofre inicial de 600 ppm.

Conforme pode ser observado acima, para enxofre inicial de 250 ppm (Figura 2), quando há aumento da massa de magnésio na mistura há aumento tanto na massa de MgO quanto na massa de CaC_2 formados na escória. Com base no mecanismo proposto anteriormente, é razoável pensar que o aumento do magnésio disponível favorece a redução do CaO a cálcio, ou seja, desloca esse equilíbrio no sentido de dissociação do CaO. Consequentemente, mais MgO é gerado e a massa de CaO na escória final diminui. Por haver maior disponibilidade de cálcio dissolvido no banho, há maior possibilidade de haver reação entre cálcio e carbono. O aumento da massa de CaC_2 na escória confirma isso. Já quanto ao CaS, vemos que sua massa se manteve constante. Para a menor massa de magnésio na mistura chegou-se a um valor muito baixo de enxofre de equilíbrio, portanto, qualquer aumento da massa de magnésio não representa mudança na massa de CaS na escória.

Já o aumento da massa de CaO apenas causou aumento do excesso desse composto na escória. As outras fases (MgO, CaC_2 e CaS) mantiveram-se constantes. Como é de se esperar, o mesmo comportamento pode ser observado na Figura 3, para teor de enxofre inicial igual a 600 ppm.

3.2 Condições em que há formação de MgS na escória

Por se tratar de um sulfeto de baixa estabilidade, como supracitado, na prática a formação de MgS é prejudicial ao processo devido aos problemas de reversão do enxofre da escória de topo para o banho, principalmente por conta do contato dessa com o ar (o magnésio se liga preferencialmente com o oxigênio, liberando enxofre). Desse modo, foi gerado um grande número de diferentes condições para prever em qual delas há possibilidade termodinâmica de formação de MgS na escória, no equilíbrio. A Figura 4 mostra os resultados obtidos.

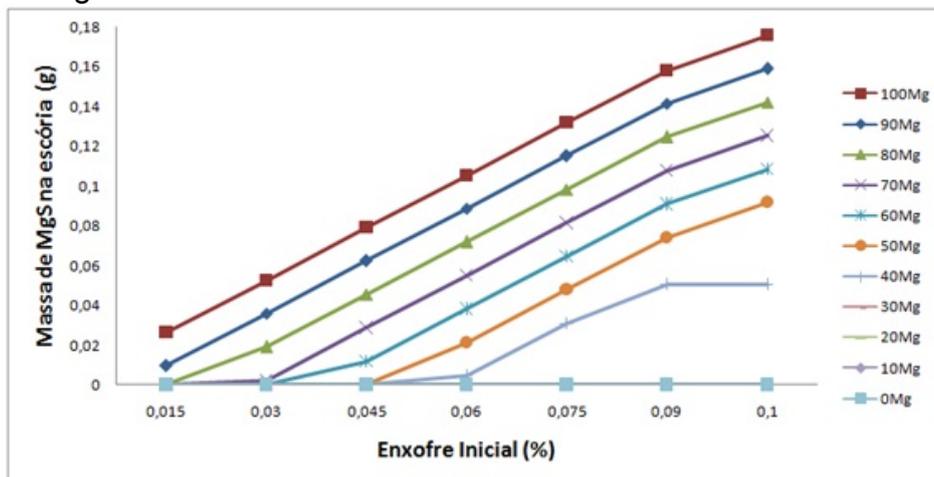


Figura 4. Variação da massa de MgS formado na escória em função do teor inicial de enxofre do ferro gusa e da proporção de magnésio na mistura para massa de mistura de 0,167 g (1,67 kg/t de gusa).

Como pode ser visto acima, existe uma tendência de aumento da massa de MgS formado conforme o teor de enxofre inicial é aumentado. Uma maior proporção de magnésio na mistura também aumenta a geração de MgS na escória. Pode-se observar, também, que não há possibilidade termodinâmica de formar MgS para proporções de magnésio iguais e inferiores a 30%, para qualquer valor de enxofre

inicial do intervalo considerado. Assim, as melhores misturas no que diz respeito a não formação de MgS, são aquelas com teor de magnésio entre 0 e 30%.

3.3 Análise de um caso da literatura

Os resultados de equilíbrio para as condições propostas estão expostas abaixo (Tabela 8):

Tabela 8. Composição química em massa da escória de equilíbrio para as corridas analisadas

Corridas	Composição química das escórias no equilíbrio (g)			
	CaC ₂ (s)	CaS(s)	MgO(s)	CaO(s)
Heat 1	0,062	0,045	0,064	0,160
Heat 2	0,075	0,056	0,079	0,150

Embora as informações exibidas na tabela mostrem que termodinamicamente não é possível que haja formação de MgS, Visser e Boom [7] analisaram amostras de ferro gusa retiradas no interior (0,5 m) e um pouco abaixo da superfície do banho ao final do tratamento de dessulfuração e detectaram a presença de inclusões contendo MgS e inclusões de MgS puro, essas últimas principalmente presentes nas amostras retiradas à profundidade de meio metro abaixo da superfície. De acordo com a Figura 5, que apresenta as imagens de EBS feitas das amostras de ferro gusa, nota-se a diferença de tamanho entre as inclusões de MgS e as partículas de CaO. Levando em consideração as imagens e estimando o tamanho das partículas de acordo com a escala, pode-se dizer que as inclusões de MgS tem tamanho variando entre 2,4 μm (a) e 22 μm (b), enquanto que a partícula de CaO tem tamanho estimado em 280 μm (b), muito maior e, por isso, muito mais propícia a flotar até a camada de escória. Observa-se ainda em (a) que o tamanho das inclusões de MgS encontradas a 0,5 m de profundidade é cerca de 10 vezes menor que o daquelas de MgS amostradas logo abaixo da camada de escória (b), o que reforça a ideia de que partículas mais grosseiras flutam mais facilmente.

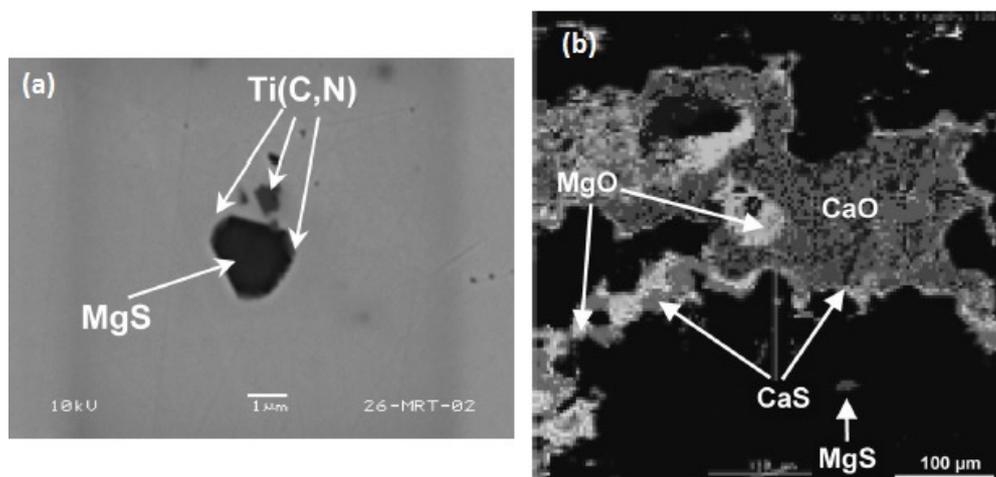


Figura 5. Imagens de EBS da amostra retirada a 0,5 m de profundidade abaixo da superfície (a) e imediatamente abaixo da camada de escória (b), ambas após injeção de magnésio e cal. Fonte: Visser e Boom (2006). [7]

Apesar de tais informações não estarem de acordo com a termodinâmica, as partículas de MgS encontradas podem ser tidas como resultado da reação entre o magnésio dissolvido ou vapor com o enxofre do banho, em algum momento da

injeção e em alguma região da massa de ferro gusa em que houve ausência de CaO. Como essas partículas são pequenas, elas têm dificuldade de flotar e ficam aprisionadas no banho, causando um aumento do teor de enxofre total remanescente no ferro gusa.

4 CONCLUSÃO

Mediante realização das simulações computacionais, pode-se entender melhor e confirmar o que foi descrito por Rath e Hüsken a respeito do mecanismo envolvido na dessulfuração por injeção conjunta de magnésio e cal, apesar de a teoria mostrar que o óxido mais estável é o CaO. Assim, ficou claro que o magnésio atua como agente redutor do CaO e ao mesmo tempo desoxida o banho.

As misturas Mg-CaO que não possuem potencial termodinâmico para formar MgS, ou seja, trazem menos riscos de causar reversão, em qualquer uma das condições de enxofre inicial consideradas são aquelas com até 30% em massa de magnésio.

Apesar de a termodinâmica indicar o que pode ou não ser formado no equilíbrio, a análise de uma situação prática mostra que há situações em que a complexidade envolvida no processo real é o que dita o que de fato pode ocorrer, sendo difícil controlar todo volume do sistema de interesse.

Como forma de aumentar os conhecimentos acerca dos processos de dessulfuração por injeção de mistura, em especial envolvendo os sistemas Mg-CaO e Mg-CaC₂, que tendem a substituir aqueles em que apenas magnésio é injetado, uma sugestão para trabalhos futuros seria estudar tais processos mediante simulação termodinâmica em paralelo com os testes experimentais, de modo a encontrar as correlações entre eficiência de dessulfuração e as características das escórias nas condições de equilíbrio.

REFERÊNCIAS

- 1 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.
- 2 Yang J, Ozaki S, Kakimoto R, Okumura K, Kuwabara M, SANO M. Desulfurization of Molten Iron with Magnesium Vapor Produced In-situ by Carbothermic Reduction of Magnesium Oxide. ISIJ International. 2001; n. 9, v. 41, p. 945-954.
- 3 Ma W, Li H, Cui Y, Chen B, Liu G, Ji J. Optimization of Desulphurization Process using Lance Injection in Molten Iron. ISIJ International. 2017; n. 2, v. 57, p. 214-219.
- 4 Dyudkin DA, Grinberg SE, Marintsev SN. Mechanism of the desulfurization of pig iron by granulated magnesium. Metallurgist. 2001; n. 3-4, v. 45, p. 150-155.
- 5 Rath H, Hüsken R. Revamping of the Hot Metal Desulfurization Stations at Taiyuan Iron & Steel (China). In: 2nd Steelmaking Congress, METEC-ESTAD; 2015; Düsseldorf, Alemanha.
- 6 Filho ACPC, Araújo TCS, Alves HA, Viana JF. Avaliação do potencial de uso de agente dessulfurante à base de carbureto de cálcio em co-injeção com magnésio metálico na Usiminas. In: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. Anais do 41º Seminário de Aciaria; 2010; Resende, Brasil.
- 7 Visser HJ, Boom R. Advanced Process Modelling of Hot Metal Desulphurisation by Injection of Mg and CaO. ISIJ International. 2006; n. 12, v. 46, p. 1771-1777.
- 8 Kirmse OJ. Estudo do comportamento metalúrgico do “Reator Kambara” através de modelagem física [dissertação de mestrado].Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto; 2006.