

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

**MODELAMENTO MATEMÁTICO E
SIMULAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO DO GUSA
POR INJEÇÃO DE FLUXANTES**

Autor: Itavahn Alves da Silva

Orientador: Prof. Dr. Ing Varadarajan Seshadri

Dezembro/1999

Itavahn Alves da Silva

**MODELAMENTO MATEMÁTICO E
SIMULAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO DO GUSA
POR INJEÇÃO DE FLUXANTES**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica e de Minas da Escola de
Engenharia da Universidade Federal de Minas
Gerais como requisito parcial para obtenção do
Grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa
Orientador: Prof. Dr. Ing. Varadarajan Seshadri

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

1999

S586m	Silva, Itavahn Alves da. Modelamento matemático e simulação do pré-tratamento do gusa por injeção de fluxantes [recurso eletrônico] / Itavahn Alves da Silva. - 1999. 1 recurso online (xxii, 213 f. : il., color.) : pdf. Orientador: Varadarajan Seshadri. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. Apêndices: f.212-213. Bibliografia: f. 202-211. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader. 1. Engenharia Metalúrgica - Teses. 2. Modelagem matemática - Teses. 3. Beneficiamento de minério – Teses. 4. Ferro gusa – Teses. I. Seshadri, Varadarajan. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título. CDU: 669 (043)
-------	---

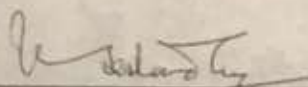
**MODELAMENTO MATEMÁTICO E SIMULAÇÃO DO
PRÉ-TRATAMENTO DO GUSA POR INJEÇÃO DE FLUXANTES**

Itavahn Alves da Silva

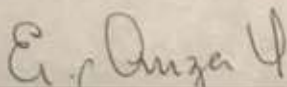
Tese submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Aprovada em 10 de Dezembro de 1999

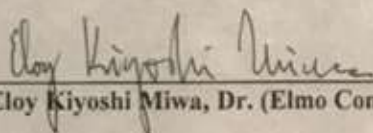
Por:



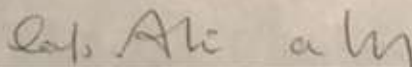
Prof. Varadarajan Seshadri, Dr.Ing. (UFMG)
Orientador



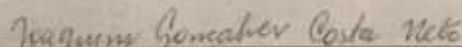
Prof. Edwin Auza Villegas, Ph.D. (UFMG)



Eloy Kiyoshi Miwa, Dr. (Elmo Consultoria)



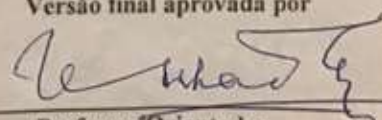
Prof. Carlos Antônio da Silva, Ph.D. (UFOP)



Joaquim G. Costa Neto, Dr. (Belgo Mineira)

Aprovada pelo Colegiado do CPGEM

Versão final aprovada por



Prof. Dagoberto Brandão Santos

Professor/Orientador

À minha esposa Maria José (in memoriam),

meus pais Ivo e Terezinha (in memoriam)
e ao meu filho Nino

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a todos aqueles que, direta e indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular:

Ao Prof. Varadarajan Seshadri, são somente pela orientação imaculável, que lhe é peculiar, contudo pelas constantes e acirradas discussões travadas ao longos destes anos que se tornaram profícuas ao meu aprimoramento intelectual, científico e espiritual, retratados pelos nossos recíprocos laços de amizade, a qual se perpetuará *ad infinitum*;

Ao Prof. Carlos Antônio da Silva, não só pela nossa secular amizade de irmãos, contudo, pelas contribuições inesgotáveis e inavaliáveis, sobretudo pacientes e procrastinadas, que enriqueceram incontavelmente este trabalho. Crescemos incomensuravelmente ao longo destes anos;

Ao Prof. Paulo von Krüger pela antiga amizade, pela prontidão, pelo grandioso apoio prestado, pelas horas longas de elucubrações e pelo fornecimento de resultados industriais indispensáveis à condução deste trabalho bem como pelas sugestões e discussões;

Ao prof. Cláudio Batista Vieira pela amizade e brincadeiras inerentes à sua índole, sempre juvenil, que tornaram fagueiro o ambiente de trabalho, por longo tempo;

Ao doutorando Eng. Idalmo Montenegro de Oliveira, pelos momentos de confábulos e intercâmbio de pensamentos primorosos, que tanto enriqueceram, dignificaram e fortaleceram nossa amizade;

Ao doutorando Luciano de Andrade, pela amizade e pelos momentos prazerosos em que pude compartilhar de seus conhecimentos técnicos e comungar de seus princípios éticos e morais;

Ao Fabiano Augusto Gomes e ao Sérgio Cristiano Pereira, não só pela amizade sem fronteira, mas sobretudo, pela contribuição fervorosa, diligente e espontânea dedicada à condução dos experimentos e pelas soluções engenhosas de diversos problemas;

Aos engenheiros Afrânio Márcio Costa, Márcio Ferreira da Mata, Humberto Martins, Ronaldo Sérgio de Faria, pelas árduas experimentações, em laboratório, por longo meses a fio.

Aos estudantes de engenharia metalúrgica Augusto Lessa e Tony Hércules, pelas contribuições experimentais, entre outros, que ainda continuarão por muito tempo.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto pelo apoio incontestes;

Aos Prof. Paulo Pinheiro da Silva, Osmário Delaretti, Virgínia Ciminelli, e Prof. Auza Villegas, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais, com muito apreço,

Aos funcionários Nelson, Cida, Vicente e Efigênia Neves, Wagner pela amizade e apoio bem como pelas brincadeiras descontraídas que me serviram tacitamente de conforto.

Em especial, à minha secretária particular, D. Maria Aparecida de Freitas, a *Cida*, pela silente e preciosa ajuda, que nos momentos mais singulares, indiretamente me permitiram levar avante este trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, um modelo matemático geral foi desenvolvido para as reações de des-sulfuração, desfosforação e dessiliciação durante o pré-tratamento do gusa em panelas por meio de injeção de reagentes sólidos. O modelo considera a contribuição da escória de topo, partículas dispersas no banho e partículas aderidas à superfície das bolhas durante o processo de refino.

Predições do modelo acerca da influência da temperatura, vazão do gás de arraste, dimensões e composição das partículas do reagente utilizado, taxa de injeção, quantidade e composição de escória de arraste proveniente do alto-forno, entre outras, foram analisadas. Dados industriais foram utilizados na simulação e verificação do modelo proposto. Além disso, foram realizados ensaios no laboratório para analisar o efeito da escória de topo, com agitação do banho, sobre as reações.

ABSTRACT

In this work, a general mathematical model has been developed for desulphurization, dephosphorization and desiliconization reactions during pretreatment of pig iron in ladles through injection of flux powders. The model takes into account contribution of top slag, dispersed particles in the bath as well as particle adhering the gas bubbles to the refining process.

Models predictions as to the influence of temperature, gas flow rate, particle size and composition of the powder used, injection rate, amount of carry-over slag, etc, have been analysed. Actual industrial data as well as data obtained through experiments in the laboratory have been used to verify some of the model predictions.

Sumário	pág.
CAPÍTULO 1- Introdução	1
CAPÍTULO 2- Objetivos	3
CAPÍTULO 3- Revisão Bibliográfica	4
3.1 Introdução	4
3.2 Dessiliação do gusa	7
3.2.1 Efeito do carbonato de sódio sobre a dessiliciação	11
3.2.2 Efeito da carepa e pó de sínter sobre a dessiliciação	11
3.2.3 Efeito da intensidade de agitação do metal sobre a dessiliciação	12
3.2.4 Locais de tratamento e características dos reagentes utilizados para a dessiliciação do gusa em indústrias siderúrgicas	13
3.2.5 Efeito da incorporação de carbonato de cálcio sobre a dessiliciação	18
3.2.6 Efeito da dessiliciação do gusa sobre a desfosforação	19
3.3 Dessulfuração do gusa	22
3.3.1 Influência do potencial de oxigênio sobre a dessulfuração	
3.3.2 Influência da fluorita	
3.3.3 Influência do óxido de sódio	
3.3.4 Influência do magnésio	
3.4 Desfosforação do gusa	35
3.4.1 Reagentes desfosforantes usuais	35
3.4.2 Efeito da taxa de escorificação do CaO sobre a desfosforação	37
3.4.3 Efeito da fluorita sobre a desfosforação	38
3.4.4 Efeito do oxigênio na interface metal-escória sobre a desfosforação	39
3.4.5 Efeito do carbonato de sódio sobre a desfosforação	40
3.4.6 Efeito da intensidade de agitação do banho sobre a desfosforação	40
3.4.7 Efeito da temperatura de tratamento sobre a desfosforação	41
3.4.8 Efeito do silício do gusa sobre a desfosforação	41
3.5 Modelos matemáticos	42
3.5.1 Modelamentos matemáticos existentes na literatura	42

3.5.2	Modelamento proposto neste estudo	47
CAPÍTULO 4- Modelamento matemático do processo de injeção de reagentes sólidos na panela		
		48
4.1	Introdução	48
4.2	Hipóteses	48
4.3	Bases do modelamento matemático global	56
4.4	Reações acopladas na interface metal-escória	56
4.5	Reações acopladas na interface metal-partícula dispersa	56
4.6	Reações acopladas na interface metal-bolha	56
4.7	Evolução do FeO na escória de topo	57
4.8	Evolução do MnO na região do reator permanente	59
4.9	Evolução do CO	60
4.10	Evolução do silício, enxofre e fósforo do gusa.	61
4.10.1	Bases desta etapa do modelamento matemático	61
4.10.2	Região do reator permanente	61
4.10.3	Partículas dispersas no metal líquido	63
4.10.4	Partículas alojadas na interface bolha –banho	66
4.10.5	Taxa de dessulfuração o gusa pelo magnésio	67
4.11	Evolução global de oxigênio metal líquido	68
4.12	Eficiência global	68
4.13	Determinação dos parâmetros cinéticos	68
4.13.1	Coeficiente de transferência de massa através da Interface metal-escória	69
4.13.2	Coeficiente de transferência de massa através da interface bolha-metal, do lado do metal	71
4.13.3	Coeficiente de transferência de massa através da interface metal-partícula, do lado do metal	72
4.13.4	Coeficiente de transferência de massa do magnésio , do lado do metal	73
4.13.5	Tempos médios de residência das partículas e das bolhas	74

4.13.6	Coeficiente de partição de enxofre	74
4.13.7	Coeficiente de partição de fósforo	75
4.13.8	Coeficiente de partição de silício	79
4.13.9	Coeficiente de partição de manganês	80
4.13.10	Fluxograma para a simulação do modelo em computador	80
4.14	Representação nomográfica da dessulfuração, dessiliciação e desfosforação do gusa durante a injeção de reagentes sólidos em panelas industriais - Ábaco operacional	84
4.14.1	Introdução	84
4.14.2	Adimensionalização do modelamento matemático de dessulfuração, desfosforação e dessiliciação do gusa	85
CAPÍTULO 5- Metodologia Experimental		97
5.1	Adição de reagente pelo topo	97
5.2	Injeção de reagente	103
5.3	Metodologia Industrial	105
CAPÍTULO 6- Resultados e discussão		113
6.1	Dessulfuração e desfosforação simultâneas – Ensaios em laboratório.	113
6.1.1	Efeito das condições operacionais sobre a desfosforação do gusa	115
6.1.2	Efeito das condições operacionais sobre a do gusa	116
6.2	Simulação do pré-tratamento do gusa em panelas industriais por adição de reagente pelo topo, sob condições de agitação por fluxo de gás inerte	123
6.2.1	Efeito da vazão do gás inerte sobre performance do processo	123
6.2.2	Efeito da temperatura sobre o desempenho do processo	126
6.2.3	Efeito da massa de escória de topo sobre a performance do processo	130
6.2.4	Efeito da substituição do CaO pelo Na ₂ O da escória sobre a	

	performance do processo	133
6.2.5	Efeito da substituição de carepa por Na_2O da escória sobre a performance do processo	136
6.2.6	Efeito da substituição do CaO pelo carepa sobre a performance do processo	139
6.3	Simulação da dessulfuração do gusa em panelas industriais por injeção de misturas a base de CaO-Mg	142
6.3.1	Efeito da quantidade de escória de arraste do alto-forno	145
6.3.2	Efeito da fração de decomposição do carbonato	150
6.3.3	Efeito do teor inicial de enxofre no gusa	154
6.3.4	Efeito da vazão do gás carreador	156
6.3.5	Efeito da taxa injeção do reagente	159
6.3.6	Efeito da temperatura inicial de tratamento	163
6.3.7	Efeito do teor de magnésio do reagente	165
6.3.8	Efeito da quantidade de carbonato no reagente	169
6.3.9	Efeito do teor de Na_2O do reagente	173
6.3.10	Efeito do teor de silício do gusa	175
6.3.11	Efeito do tamanho das partículas injetadas	176
6.3.12	Pós injeção de gás inerte	177
6.3.13	Comparação entre o desempenho de dessulfuração por injeção e adição de reagente na panela.	179
6.3.14	Injeção apenas de magnésio, com adição de reagente à base de CaO pelo topo.	180
CAPÍTULO 7- Conclusões		184
7.1	No que concerne à dessulfuração	184
7.2	No que concerne a desfosforação do gusa	186
7.3	No que concerne a dessiliciação do gusa	188
7.4	No que concerne à distribuição do Mn entre o banho metálico e a escória de topo	189

CAPÍTULO 8- Contribuições originais	190
CAPÍTULO 9- Relevância dos resultados	191
CAPÍTULO 10- Sugestões para trabalhos futuros	194
CAPÍTULO 11- Simbologia	196
CAPÍTULO 12- Referências bibliográficas	202
CAPÍTULO 13- Bibliografia adicional	206
Apêndices (contribuições técnicas oriundas deste trabalho)	212

LISTA DE TABELAS

Tabela V.1	Condições operacionais para os ensaios em escala de laboratório	103
Tabela VI.1	Condições operacionais para o pré-tratamento do gusa	121
Tabela VI.2	Condições operacionais	143

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1	Esquematisação da dessulfuração do gusa quando da injeção de Magnésio: a) equipamentos b) mecanismo	50
Figura 4.2	Visualização da pluma	51
Figura 4.3	Esquematisação da reação de remoção da espécie “i” na região do reator permanente (interface metal-escória)	52
Figura 4.4	Esquematisação da reação de remoção da espécie “i” na região do reator permanente (interface metal-partículas dispersas)	53
Figura 4.5	Esquematisação da reação de remoção da espécie “i” na região do reator permanente (interface metal-partículas retidas nas bolhas	54
Figura 4.6	Mecanismo de transferência de calor do metal líquido para as partículas dispersas e retidas nas bolhas	55
Figura 4.7	Fluxograma simplificado do programa para a simulação em Computador	82
Figura 4.8	Visualização do balanço térmico durante o processo de injeção de misturas sintéticas.	83
Figura 4.9	Curva de isoeffiência em função dos parâmetros cinético e termodinâmico característicos	95
Figura 4.10	Curvas de isoeffiência de dessulfuração e de desfosforação do gusa em função do parâmetro termodinâmico característico da escória de topo e do parâmetro cinético ϕ , durante o processo de injeção	96
Figura 5.1	Esquema do forno de alta temperatura	98
Figura 5.2	Detalhe do forno de alta temperatura do Laboratório de Processos Metalúrgicos do DEMET/EE/UFGM	99
Figura 5.3	Vista parcial do forno Tammann (Rusthrat) do Laboratório de Processos Metalúrgicos DEMET/UFGM	100
Figura 5.4	Amostragem de gusa líquido, amostrador a vácuo FOSECO	101
Figura 5.5	Esquema de uma planta de pré-tratamento do gusa por injeção De reagente em panela industrial	107

Figura 5.6	Esquema do processo de injeção de reagentes por meio de lança submersa, em escala industrial	108
Figura 5.7	Condições operacionais do processo de injeção, em escala industrial	109
Figura 5.8	Vista parcial de uma instalação de pré-tratamento do gusa, em escala industrial	109
Figura 5.9	Vista da panela de pré-tratamento do gusa durante a injeção de reagente	110
Figura 5.10	Vista da panela de pré-tratamento do gusa por meio de injeção de reagente sintético, quando da remoção da escória de topo	111
Figura 6.1	Comparação entre os resultados experimentais de dessulfuração e previstos pelo modelo aplicado ao reator permanente	114
Figura 6.2	Comparação entre os resultados experimentais de desfosforação e previstos pelo modelo aplicado ao reator permanente	114
Figura 6. 3	Efeito da temperatura sobre o desempenho médio da desfosforação do gusa por escórias $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$	116
Figura 6. 4	Efeito da vazão de gás inerte sobre o desempenho médio da desfosforação do gusa por escórias $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$	116
Figura 6. 5	Efeito da massa de escória de topo sobre o desempenho médio da desfosforação do gusa por escórias $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$	117
Figura 6. 6	Efeito da proporção relativa de Na_2O sobre o desempenho médio da desfosforação do gusa por escórias $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$	117
Figura 6. 7	Efeito da temperatura sobre a taxa de dessulfuração do gusa por meio de escória de topo constituída de $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$	119
Figura 6.8	Efeito da vazão de gás inerte sobre a taxa de dessulfuração do gusa por meio de escória de topo constituída de $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$	119
Figura 6.9	Efeito da massa de escória de topo sobre a taxa de dessulfuração do gusa por meio de escória de topo constituída de $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$	120
Figura 6.10	Efeito da composição da escória sobre a taxa de dessulfuração do gusa por meio de escória de topo constituída de $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$	120

Figura 6. 11	Comparação entre a eficiência de dessulfuração prevista pelo modelo cinético e a eficiência obtida em escala industrial	122
Figura 6.12	Comparação entre a eficiência de desfosforação prevista pelo modelo cinético e a eficiência obtida em escala industrial	122
Figura 6.13	Comparação entre a eficiência de desfosforação prevista pelo modelo cinético e a eficiência obtida em escala industrial	123
Figura 6.14	Efeito da vazão de gás inerte sobre a dessiliciação do gusa	124
Figura 6.15	Efeito da vazão de gás inerte sobre a desfosforação do gusa	125
Figura 6.16	Efeito da vazão de gás inerte sobre a dessulfuração do gusa	125
Figura 6.17	Efeito da vazão de gás inerte sobre a distribuição de Mn entre o metal líquido e a escória de topo	126
Figura 6. 18	Efeito da temperatura de tratamento sobre a dessiliciação do gusa	128
Figura 6.19	Efeito da temperatura de tratamento sobre a desfosforação do gusa	128
Figura 6.20	Efeito da temperatura de tratamento sobre a dessulfuração do gusa	129
Figura 6.21	Efeito da temperatura de tratamento sobre a distribuição de Mn entre o metal líquido e a escória de topo	129
Figura 6.22	Efeito da massa de escória de topo sobre a dessiliciação do gusa	131
Figura 6.23	Efeito da massa de escória de topo sobre a desfosforação do gusa	131
Figura 6.24	Efeito da massa de escória de topo sobre a dessulfuração do gusa	132
Figura 6.25	Efeito da massa de escória de topo sobre a distribuição de Mn entre o metal	132
Figura 6.26	Efeito do teor de Na_2O da escória de topo sobre a dessiliciação do gusa	134
Figura 6.27	Efeito do teor de Na_2O da escória de topo sobre de desfosforação do gusa	134
Figura 6.28	Efeito do teor de Na_2O da escória de topo sobre a dessulfuração do gusa	135
Figura 6.29	Efeito do teor de Na_2O da escória de topo sobre a distribuição de Mn entre o metal líquido e a escória	135
Figura 6.30	Efeito da substituição da carepa pelo Na_2O da escória de sobre a	

	taxa de dessiliciação do gusa	137
Figura 6.31	Efeito da substituição da carepa pelo Na_2O da escória sobre a taxa de desfosforação do gusa	137
Figura 6.32	Efeito da substituição da carepa pelo Na_2O da escória sobre a taxa de dessulfuração do gusa	138
Figura 6.33	Efeito da substituição da carepa pelo Na_2O da escória sobre a taxa de distribuição de Mn entre o metal líquido e a escória de topo	138
Figura 6.34	Efeito do teor de carepa da escória de topo sobre a dessiliciação do gusa	140
Figura 6.35	Efeito do teor de carepa da escória de topo sobre a desfosforação do gusa	140
Figura 6.36	Efeito do teor de carepa da escória de topo sobre a dessulfuração do gusa	141
Figura 6.37	Efeito do teor de carepa da escória de topo sobre a distribuição de Mn entre o metal líquido e a escória de topo.	141
Figura 6.38	Comparação entre a eficiência de dessulfuração em escala industrial e prevista pelo modelo cinético proposto.	144
Figura 6.39	Efeito da quantidade de escória de arraste do alto-forno sobre a eficiência de dessulfuração, sob condições não-isotérmicas	147
Figura 6.40	Efeito da quantidade de escórias de arraste do alto-forno sobre a partição de enxofre entre o gusa e a escória de topo	147
Figura 6.41	Efeito da quantidade de escória de arraste do alto-forno sobre contribuição relativa à escória de topo	148
Figura 6.42	Efeito da quantidade de escória de arraste do alto-forno sobre contribuição relativa ao magnésio	148
Figura 6.43	Efeito da escória de arraste sobre a queda de temperatura do metal líquido	149

Figura 6. 44	Efeito combinado da taxa de injeção do reagente e da escória de arraste sobre a eficiência de dessulfuração	149
Figura 6.45	Efeito da fração de decomposição do carbonato, fgd, sobre o teor de enxofre do gusa	152
Figura 6.46	Efeito da fração de decomposição do carbonato sobre o coeficiente de partição de enxofre entre o metal líquido e a escória de topo	152
Figura 6.47	Efeito da fração de decomposição das partículas de carbonato sobre os coeficientes de transferência de massa de enxofre	153
Figura 6.48	Efeito da fração de decomposição das partículas de carbonato sobre as contribuições relativas ao magnésio, escória de topo, partículas dispersas no metal líquido e retidas nas bolhas	153
Figura 6.49	Efeito do teor inicial de enxofre sobre a dessulfuração	155
Figura 6.50	Efeito do teor inicial de enxofre sobre as contribuições relativas ao magnésio, partículas dispersas no metal líquido, partículas retidas e escória de topo	155
Figura 6.51	Efeito da vazão do gás de arraste sobre o teor de enxofre do gusa líquido	158
Figura 6.52	Efeito da vazão do gás carreador sobre a temperatura do metal líquido.	158
Figura 6.53	Efeito da taxa de injeção sobre a partição de enxofre entre o metal líquido e a escória de topo	161
Figura 6.54	Efeito da taxa de injeção do reagente sobre a performance de dessulfuração do gusa líquido	161
Figura 6. 55	Efeito da taxa de injeção sobre os coeficientes de transferência de massa	162
Figura 6.56	Efeito da taxa de injeção sobre as contribuições relativas ao magnésio, escória de topo, partículas dispersas e partículas retidas nas bolhas	162
Figura 6.57	Efeito da taxa de injeção do reagente sobre a temperatura do metal líquido.	163

Figura 6. 58	Efeito da temperatura sobre a dessulfuração do gusa	164
Figura 6.59	Efeito da temperatura sobre as contribuições relativas à escória de topo, magnésio, partículas dispersas no banho e partículas retidas nas bolhas	164
Figura 6. 60 –	Efeito do aumento da temperatura de tratamento sobre a queda de energia	165
Figura 6.61	Efeito do teor de magnésio da mistura sobre a dessulfuração	167
Figura 6.62	Efeito do teor de magnésio sobre as contribuições relativas ao magnésio, escória de topo, partículas dispersas no metal líquido e às partículas retidas nas bolhas	167
Figura 6.63	Efeito do teor de magnésio sobre os coeficientes de transferência de massa de enxofre	168
Figura 6.64	Efeito do teor de magnésio sobre a temperatura do banho	168
Figura 6.65	Efeito da proporção de carbonato na mistura sobre o teor de enxofre do gusa	171
Figura 6.66	Efeito da proporção de carbonato sobre o coeficiente de partição de enxofre entre o gusa líquido e a escória de topo	171
Figura 6.67	Efeito da proporção relativa de carbonato do reagente sobre a temperatura do metal líquido	172
Figura 6.68	Efeito do teor de carbonato na mistura sobre a taxa de dessiliciação do gusa pelo CO ₂ gerado na decomposição	172
Figura 6.69	Efeito da proporção relativa do carbonato no reagente sobre as contribuições relativas ao magnésio, escória de topo, partículas retidas nas bolhas e dispersas no metal líquido	173
Figura 6.70	Efeito da concentração de Na ₂ O do reagente sobre a taxa de dessulfuração	174
Figura 6.71	Efeito da concentração de Na ₂ O sobre o coeficiente de partição de enxofre entre o gusa líquido e a escória de topo.	175
Figura 6.72	Efeito do teor de silício do gusa sobre a partição de enxofre o metal líquido e a escória de topo	176

Figura 6.73	Efeito da interrupção da injeção do reagente, seguido de injeção apenas de gás inerte.	179
Figura 6.74	Comparação entre o desempenho da dessulfuração por injeção e adição de reagente.	180
Figura 6.75	Comparação entre o método de injeção de misturas CaO-Mg com o método de adição de misturas à base de CaO sobre o metal líquido, com injeção apenas de magnésio sobre o do desempenho de dessulfuração do gusa	182
Figura 6.76	Comparação entre o método de injeção de misturas CaO-Mg com o método de adição de misturas à base de CaO sobre o metal líquido, com injeção apenas de magnésio sobre as contribuições relativas ao Mg e à escória	182

CAPÍTULO 1- Introdução

A técnica de injeção de gás ou de carga sólida tem sido amplamente adotada em vários campos de operações metalúrgicas essencialmente com o propósito de alcançar altos níveis de produtividade. Em especial, a técnica de injeção de carga sólida por meio de lança submersa contribui sobremaneira para o melhoramento do transporte de calor e massa, aumentando a magnitude das interfaces de reação, acelerando significativamente as reações na região do reator transitório.

Modelamentos físicos e matemático, em particular modelos empíricos, têm sido rotineiramente empregados como ferramentas indispensáveis para a otimização dos processos de pré-tratamento do gusa e refino primário e secundário do aço líquido bem como do processo de lingotamento contínuo, entre outros. Inovações tecnológicas, cada vez mais sofisticadas, têm sido continuamente relatadas na literatura especializada.

As técnicas de análise do comportamento de reatores metalúrgicos, do ponto de vista de modelagem física e matemática, podem ser consideradas razoavelmente bem estabelecidas. Entretanto, como as características geométricas dos diversos reatores industriais bem como as práticas operacionais são específicas de cada usina, os resultados disponíveis na literatura não são, em geral, aplicáveis diretamente, o que requer estudos caso a caso.

O modelamento físico para a descrição do comportamento fluidodinâmico do aço líquido no distribuidor, nos sistemas de transferência do metal líquido do distribuidor para o molde, bem como nos processos de refino do aço líquido ou aqueles entre o alto-forno e a aciaria – calha de distribuição na bica do alto-forno, panelas e carros-torpedos -- nas últimas duas décadas, tem recebido especial atenção, logrando significativas melhorias nestes processos e aumentando os níveis de qualidade do produto final.

Por outro lado, vários modelamentos matemáticos, utilizando-se as equações de Navier-

Stokes, conjugadas ao modelo k- ϵ para a turbulência, com condições de contorno apropriadas, têm sido acoplados aos modelos físicos a frio para o projeto final do controle do comportamento fluidodinâmico do aço líquido na panela; no distribuidor e molde da máquina de lingotamento contínuo. Estes modelamentos têm se mostrado como um ferramenta indispensável, não só para a descrição do comportamento fluidodinâmico, de transferência de calor e de flotação das inclusões, mas também para a descrição transiente, tridimensional, sistemas de fluxos, associados aos fenômenos de transferência de calor e de massa.

Em suma, estas duas ferramentas – modelo físico e modelo matemático têm sido imprescindíveis para a avaliação dos efeitos da quantidade e composição de escória de arraste do alto-forno, vazão do gás de arraste, temperatura de tratamento, taxa de injeção, granulometria e composição do reagente, entre outros, sobre as eficiências de desulfuração, dessiliciação e desfosforação do gusa e do aço. No presente estudo, os efeitos destes parâmetros operacionais serão avaliados a luz de um modelo matemático global, aplicados aos reatores permanente e transiente.

CAPÍTULO 2- Objetivos

Este estudo visa essencialmente,

- i.) Desenvolver um modelamento matemático para as reações químicas acopladas durante o processo de injeção de reagentes sólidos com vistas a avaliar os efeitos da temperatura de tratamento, taxa de injeção, composição e granulometria do reagente, profundidade de injeção e vazão do gás carreador; quantidade e composição da escória de arraste proveniente dos altos-fornos; quantidade e composição da escória retida e tratamentos prévios; fração das partículas dispersas no metal líquido sobre as contribuições relativas de desfosforação, dessulfuração e dessiliciação relativas aos reatores permanente e transitório, entre outros.
- ii.) Simular os efeitos destes diversos parâmetros operacionais – temperatura de tratamento, massa e composição da escória de arraste provinda do alto-forno, vazão do gás de arraste, taxa de injeção, dimensões e composição do reagente, decomposição do material carbonatado, entre outros, sobre o comportamento térmico do processo de injeção.
- iii.) simular os fenômenos de dissolução das partículas injetadas na escória de topo bem como o comportamento da decomposição das partículas de carbonato sobre a performance do processo de injeção.

CAPÍTULO 3- Revisão Bibliográfica (Estado da arte do pré-tratamento do gusa)

3.1 Introdução

A exigência constante de aços de elevadas qualidades interna e externa (baixos teores de enxofre, fósforo e silício, inclusões não-metálicas) elevação da produção e baixos custos, impostas pelos mercados doméstico e internacional, associadamente ao aumento do rendimento metálico e redução do consumo de escorificantes, têm forçado as indústrias siderúrgicas a adotarem a técnica de pré-tratamento do gusa de modo que tais propósitos fossem alcançados.

A década passada denotou-se como o período de rápida implementação de novos processos de fabricação do aço como resposta às necessidades dos usuários, não só como finalidades industriais usuais como também em razão do crescimento acentuado de materiais substitutos do aço, tais como: polímeros, plásticos, fibras de vidro, alumínio, entre outros. Neste sentido, dentro das características intrínsecas peculiares a cada usina siderúrgica, esforços intensos foram realizados visando a redução de impurezas em todos os estágios de fabricação do aço, melhorando as técnicas de produção nas plantas existentes e bem como pelo desenvolvimento de novas tecnologias. Neste contexto, a operação de pré-tratamento do gusa (operações de dessiliciação, dessulfuração e desfosforação) , implicou sobremaneira, na simplificação dos estágios subseqüentes de produção do aço em larga escala, conforme exigências de mercado, racionalizando todo o processo, resultando em maior produtividade, economia de elementos de ligas (FeMn, entre outras) em virtude ao aumento do teor residual de manganês de fim de sopro, redução do consumo de energia e de fundentes, além da possibilidade de redução do minério de manganês no convertedor.

A operação de dessiliciação do gusa constitui-se uma ferramenta imprescindível para obter-se o aumento de produtividade, redução das perdas metálicas, minimização do

desgaste do revestimento refratário por ação de escórias ricas em sílica, bem como geração de menores volumes de escória, conseqüente redução do consumo de energia, bem como uma oportunidade de recuperação de elementos de ligas, tais como nióbio, titânio e vanádio. Por outro lado, conforme as afirmações precedentes, com a etapa de dessiliciação do gusa no canal de corrida do alto-forno, carro torpedo ou panela de transferência, tornou-se possível aumentar significativamente a produtividade, redução das projeções, estabilização da composição e da temperatura da carga no convertedor.

Os tratamentos de refino do aço líquido nos convertedores envolvem uma série enorme de reações de oxidação de características variáveis. Sabe-se que, atualmente, existe uma tendência natural e unânime de separá-las no tempo e no espaço, otimizando a rota característica de uma dada usina siderúrgica, de modo a limitar a tarefa do convertedor a um mero reator de descarburização, melhorando o desempenho dos reatores subseqüentes, tais como: refino secundário, lingotamento contínuo, entre outros.

A injeção profunda de reagentes sólidos, com e sem a presença de componentes voláteis --magnésio, cálcio, entre outros -- tornou-se uma técnica preferida para o pré-tratamento do gusa e refino do aço, na maioria das usinas siderúrgicas integradas internacionais. Misturas à base de CaO têm sido amplamente empregadas, tanto sob condições redutoras como oxidantes para tais propósitos. Sob condições oxidantes, este reagente é utilizado para a remoção de silício e de fósforo do banho metálico. Enquanto que, sob condições redutoras, quando combinado com um agente desoxidante potente -- alumínio ou silício, para controle do potencial de oxigênio -- misturas à base de CaO apresentam-se como excelente agente dessulfurante do gusa e do aço.

É importante ressaltar que, conforme apontado por Farias e Irons⁽¹⁾, a principal vantagem do processo de injeção de reagentes particulados reside na multiplicação da área da interface de reação, na região do reator transitório, associadamente a agitação do banho metálico e da escória de topo, acarretando altas taxas de dessulfuração. No entanto, a principal desvantagem desta modalidade de técnica deriva do curto tempo de residência

das partículas, na região da pluma, o que, geralmente, implica em baixas taxas de utilização dos reagentes, nesta região do reator.

Desde 1981, o **IRSID - Institute de Recherches de la Siderurgie Francaise**, França, tem conduzido estudos sobre as vantagens metalúrgicas e econômicas da operação de pré-tratamento do gusa²⁾. No Japão³⁻¹⁵⁾, no final da década de 70, a indústria siderúrgica desenvolveu a tecnologia de pré-tratamento do gusa líquido (dessiliciação, dessulfuração e desfosforação) são reconhecidas como uma ferramenta tecnológica imprescindível para a produção de aços de qualidade e para a redução dos custos; técnica esta que fora adotada por todas as usinas siderúrgicas. Apesar de todo o desenvolvimento tecnológico, no tocante aos o aspecto econômico, discussões têm sido travadas com vistas a selecionar reagentes de modo a aumentar a eficiência global do processo, reduzir os impactos ambientais, reduzir os custos operacionais do processo e aumentar a produção de aços de alta qualidade, com o propósito de aumentar as chances de competitividade do produto no mercado internacional.

A operação de pré-tratamento do gusa⁽³⁻¹⁶⁾, em escala industrial, iniciou-se no Japão, em 1982, na usinas de Kashima (Sumitomo); Fukuyama(NKK) e Kimitsu (Nippon Steel Corporation), após longos anos de estudos experimentais. É importante salientar-se que, em princípio, as características do processo, os equipamentos e o nível de pré-tratamento do gusa dependem principalmente do perfil dos produtos da aciaria, do teor de silício do gusa e das características e disponibilidades de equipamentos da aciaria de cada usina siderúrgica. A tendência japonesa de tratar a totalidade do gusa líquido produzido, posto que a capacidade dos altos-fornos eram maiores do que a capacidade da aciaria, demonstrou a viabilidade econômica do processo de pré-tratamento, independentemente da linha e produção da aciaria e independentemente dos processos de tratamentos do aço líquido subsequentes.

Pode-se perلustrar que, sob o prisma filosófico, a operação de pré-tratamento do gusa é definida em termos de metalurgia química e técnico-econômicos, atrelada a uma revisão

sistemática da prática operacional. Ênfase tem sido dada aos tratamentos de dessulfuração e desfosforação do gusa, na panela de transferência ou no carro-torpedo. Similarmente, a operação de pré-tratamento contínuo do gusa líquido no canal de corrida do alto-forno ou mesmo na calha de distribuição, principalmente com propósito na remoção de silício, previamente à desfosforação do gusa na panela de transferência ou no carro-torpedo, tem sido um forte exemplo da busca de melhorias de qualidade do produto final.

Neste contexto, pode-se claramente constatar que o pré-tratamento do gusa líquido tem desempenhado um papel importante e indispensável para a produção de aços com baixos teores de enxofre e de fósforo. Igualmente, pode-se verificar que as operações de refino, combinadas com as de pré-tratamento do gusa, refino secundário na panela e lingotamento contínuo, são importantes para a produção de aços com elevados graus de limpidez interna e externa.

3.2 Dessiliciação Do Gusa

Na maioria das indústrias siderúrgicas japonesas, a dessiliciação constitui-se a primeira etapa do pré-tratamento do gusa, podendo ser facilmente conduzida, no canal de corrida do alto-forno, panela de transferência ou carro torpedo, quer em presença de oxigênio gasoso ou de óxido de ferro - carepa e finos de sinter. O gás utilizado como veículo para o agente dessiliciante tanto pode ser o nitrogênio como o oxigênio, conforme as condições operacionais e dos objetivos de peculiares a cada usina siderúrgica. Pode-se confirmar, atualmente, uma tendência geral de efetuar-se a dessiliciação na área do alto-forno ou mais especificamente, na bica de corrida ou na calha de distribuição entre a bica e o carro-torpedo ou panela de transferência. A calha de distribuição é utilizada também para permitir um maior contato entre o gusa e o agente dessiliciante por meio do turbilhonamento, o que proporciona economia e maior eficiência de utilização daquele último. Pode-se afirmar que todas as usinas siderúrgicas japonesas utilizam este

método, ainda que sejam adotados modos diferentes de se efetuar a adição do agente. Principalmente, no caso do carro-torpedo, a remoção da escória remanescente, promove-se a desfosforação e dessulfuração simultâneas ou em série, através da injeção de reagentes à base de CaO ou de barrilha.

A guisa de ilustração, conforme reportado por Yamamoto et al.⁽¹⁶⁾, 135.000 e 700.000 toneladas de gusa / mês foram dessiliciadas no canal de corrida do alto-forno N° 2 da Usina de Fukuyama, Japão, nos anos de 1985 e 1986, respectivamente, por intermédio de injeção de carepa ou pó de sinter, CaO e CaF₂, pelo topo, com vistas a alcançar teores de silício inferiores a 0,15%, para posterior desfosforação. Os resultados industriais mostraram que a carepa comportou-se como melhor dessiliciante comparativamente ao pó de sinter e que maiores teores iniciais de silício no gusa resultaram em maior consumo específico de reagente, para uma dada eficiência do processo e, conseqüentemente, geração de maiores volumes de escória. A largura e profundidade do canal de corrida do alto-forno, na zona de injeção do agente dessiliciante, foram ampliados de modo a permitir maior eficiência do processo, principalmente com vista a aumentar o tempo de contato reagente dessiliciante e gusa. E que maiores profundidades de penetração das partículas do reagente no fluxo de gusa, no canal de corrida do alto-forno, têm resultado, sensivelmente, em maiores taxas de dessiliciação.

Fuwa et al.⁽¹⁷⁾ ressaltaram que, a oxidação do silício pelo oxigênio gasoso eleva a temperatura do banho, enquanto que, pelo óxido de ferro decresce, e em todos os casos, pode implicar em perdas de carbono do gusa. Segundo estes autores, a taxa de dessiliciação do gusa é fortemente afetada pela concentração de óxido de ferro na escória de topo, contudo, afeta fracamente a concentração de silício na interface de reação. Resultados experimentais mostraram que a taxa de dessiliciação do gusa era controlada pelo transporte de silício no metal líquido, sugerindo que a dessiliciação no canal de corrida do alto-forno deve ser limitada, implicando em continuação do processo de remoção de silício na panela de transferência ou no carro-torpedo.

Narita et al.⁽¹⁸⁾ mostraram que, quando da injeção de misturas FeO - CaO, maiores teores iniciais de silício do gusa resultaram em maiores taxas de dessiliciação, e que para um mesmo tipo de fluxante injetado, a taxa de remoção de silício mostrou-se variar linearmente com o tempo, sendo que cerca de 70 a 90% do oxigênio do fluxante fora requerida para a reação de dessiliciação. Para uma mesma duração de tratamento, maiores teores iniciais de silício no gusa implicaram em maiores concentrações residuais deste elemento. E estes autores observaram que, quando do uso de óxidos de ferro como agente dessiliciante principal, o teor final de FeO na escória é independente da quantidade de FeO carregado, tendendo-se a um valor próximo de 10%, correspondente ao equilíbrio com o silício residual no gusa.

A técnica de injeção de oxigênio objetiva essencialmente limitar as perdas térmicas. De acordo com Reboul et al.⁽¹⁹⁾, teores de silício inferiores a 0,1% podem ser facilmente alcançados com eficiências de utilização do oxigênio entre 40 - 80%, dependendo da técnica escolhida. Estes autores mencionaram que o desgaste do revestimento refratário do canal de corrida ou da panela, a escorificação do reagente, a evolução da composição da escória de topo e a diminuição da capacidade do reator são os principais problemas inerentes ao processo.

Grossjean et al.⁽²⁰⁾ ressaltaram que a eficiência do oxigênio independe da temperatura do banho e que remoção parcial da escória de dessiliciação e que, no caso do carro-torpedo, constitui-se em outro problema grave, isto é, reversão de enxofre nos tratamentos subsequentes. Por isso, a condução desta reação no canal de corrida do alto-forno apresentou-se como uma alternativa conveniente, posto que, facilitou a remoção contínua da escória e máxima eficiência no enchimento da panela e do carro-torpedo. Reboul et al.⁽¹⁹⁾ observaram que a obtenção de teores de silício inferiores a 0,03% mostrou-se imprescindível para permitir o início à etapa de desfosforação. Segundo estes autores, o aumento da agitação do banho, maiores quantidades de CaO e de oxigênio total elevaram a eficiência de dessiliciação.

O CaO é utilizado, na maioria das usinas, como subagente, tanto para manter o controle da basicidade da escória de topo evitando a reversão de enxofre quanto para controlar a viscosidade da escória. Nakajima et al.⁽³⁾ mostram que a injeção de carbonato de sódio utilizando-se oxigênio como gás carreador acelera a cinética de dessiliciação do gusa saturado em carbono, tanto para injeção pelo fundo como pelo topo da panela. Resultados experimentais mostraram que as concentrações de silício e de enxofre decrescem rapidamente com o tempo, enquanto que, a reação de desfosforação, na prática, deve-se iniciar após o teor de silício no metal líquido alcançar valores inferiores a 0,05. As reações de descarburização e oxidação do manganês do banho, em ambos processos de injeção, mostrou-se comparativamente lenta diante as demais reações acopladas. Segundo estes autores, as mudanças de composição química do banho, em termos de silício e de fósforo, utilizando-se a técnica de injeção pelo fundo de carbonato de sódio e oxigênio, mostraram-se superiores quando da utilização da técnica de injeção pelo topo.

De modo geral, é de esperar que a escória formada durante a etapa de dessiliciação seja fluida e de basicidade elevada, $2 \leq B \leq 3$, conforme o tipo de reagente escolhido, taxa de injeção, quantidade e composição de escória proveniente do alto-forno. Para controle da basicidade da escória, as usinas japonesas têm utilizado partículas de carbonato de cálcio, com dimensões menores do que 1mm, como sub-reagente, associados ao pó de sínter. Estes mesmos componentes, quando associados ao carbonato de sódio e fluorita, têm sido empregados como agentes desfosforantes.

A seleção do processo de dessiliciação do gusa, de acordo com Nishimura e Akizuki⁽⁴⁾, imprescindivelmente, deverá levar em consideração o mecanismo da reação propriamente dita, de modo a alcançar uma eficiência ótima, conforme as características e disponibilidades da usina. Outrossim, Yamamoto et al.⁽¹⁶⁾ chamaram a atenção de que o critério de seleção do reagente principal para a dessiliciação deve considerar a reatividade, disponibilidade e transporte pneumático daquele.

3.2.1 Efeito do carbonato de sódio sobre a dessiliciação

Gatellier et al.⁽²⁾, Grosjean et al.⁽²⁰⁾ apontaram que a incorporação de pequenas quantidades de carbonato de sódio ao reagente facilita a remoção de silício, fósforo e enxofre, principalmente, em virtude da formação de escórias líquidas e da agitação suplementar causada pelos gases liberados na região da pluma, com geração de baixo volume de escória. Deve-se ressaltar, nesta oportunidade que, quando do uso de partículas de carbonato de sódio ou de cálcio, benefícios cinéticos são alcançados em razão também da redução das dimensões das partículas causada pela decomposição daqueles. No entanto, o uso desta modalidade de componente □ carbonato de sódio, reduz a vida útil do revestimento do reator além de gerar impactos danosos ao meio ambiente. Fruehan et al.⁽²¹⁾, por sua vez, reportam, que no caso de utilização de carbonato de sódio, a reação de desfosforação inicia-se após a composição de silício do gusa atingir valores inferiores a 0,05%.

3.2.2 Efeito da carepa e pó de sínter sobre a dessiliciação

A carepa e o pó de sínter apresentam-se como potenciais candidatos a agentes dessilicantes principais. Via de regra, subreagentes - CaO e fluorita - são incorporados ao reagente principal com vistas a tornar a performance deste último mais efetiva, uma vez que o CaO eleva as atividades dos óxidos de ferro e de manganês na escória silicatada e, conseqüentemente, elevando a taxa global de dessiliciação. Mormente, a mistura dessilicante é projetada no jato de gusa líquido cadente na calha de distribuição, o que assegura uma alta eficiência de reação aproveitando-se a energia cinética da queda, permitindo maior contato íntimo entre as partículas e o metal líquido, o que torna o processo estável e repetitivo, além de diminuir o consumo específico do reagente.

3.2.3 Efeito da intensidade de agitação do metal sobre a dessiliciação

A eficiência de dessiliciação do gusa, quando da injeção de reagentes sólidos ou por simples adição do agente sobre a superfície do metal, conjugado à agitação do banho por ação de um fluxo gasoso é fortemente influenciada pela intensidade do fluxo gasoso. Com base em equações correlacionando números adimensionais obtidos a partir de resultados em modelamento físico, vários critérios para o cálculo dos valores dos coeficientes de transferência de massa são propostos na literatura especializada, e estão discutidos e apresentados no modelamento matemático proposto neste projeto de pesquisa.

Com base na teoria hidrodinâmica - teoria do fenômeno da turbulência desenvolvida por Davies, Hirasawa et al.^(22,23) investigaram analítica e experimentalmente os efeitos da intensidade de agitação do banho sobre o coeficiente de transferência de massa aparente do silício entre o metal líquido e a escória de topo, como função das condições de agitação do metal líquido e densidade de energia, ϵ . De acordo com estes autores, a magnitude do coeficiente depende das condições de agitação do banho - vazão efetiva do gás, profundidade ou altura do metal no reator, diâmetro da panela e altura da escória, podendo observar três regiões distintas para o comportamento do coeficiente de transferência de massa com a vazão do gás carreador ou o fluxo efetivo de gases trafegando no reator transitório:

- 1) Região I ($Q < Q^*$) na qual o coeficiente aparente de transferência de massa mostrou-se proporcional a $Q^{1/2}$
- 2) Região II ($Q^* < Q < Q^{**}$) na qual o coeficiente aparente de transferência de massa mostrou-se menor do que a região I. Pôde-se observar, neste caso, a existência de pequena quantidade de gotas de metal dispersas na escória.
- 3) Região III ($Q > Q^{**}$) na qual o coeficiente aparente de transferência de massa mostrou-se crescente com o aumento da vazão do gás. Pôde-se observar, nesta região, a presença de grande quantidade de gotas de metal dispersas na escória de topo, em razão do aumento das projeções do metal e da instabilidade mecânica da interface metal-escória, com aumento da área da interface metal-escória,

beneficiando cineticamente o processo.

Kitamura et al.^(24,25) mostraram que as dimensões da panela, a temperatura de tratamento e a taxa de dissipação de energia provocada pelo fluxo gasoso efetivo – gás carreador, gases liberados pela decomposição de partículas carbonatadas bem como aqueles gerados na região da pluma, tal como a evolução de CO -- influenciaram fortemente o coeficiente de transferência de massa do silício no banho.

Os valores do coeficiente de transferência de massa mostraram-se crescer com o aumento da profundidade - altura de metal líquido na panela até um valor crítico, a partir do qual, mostraram-se independente daquele. O efeito da variação da altura de escória sobre o coeficiente de transferência de massa de silício para vazões do gás inferiores a Q^* , mostrou-se nulo, enquanto que para vazões superiores a Q^* , o aumento da altura da escória resultou em aumento deste coeficiente.

De modo geral, devido aos elevados valores da tensão interfacial metal-escória e da viscosidade da escória presente no reator permanente, o fluxo turbulento no banho metálico fica restringido pela interface metal-escória, o que favorece a formação de uma zona de “damped turbulence” na vizinhanças da mesma, enquanto que o efeito da vazão do gás injetado sobre a magnitude do coeficiente de transferência de massa. A espessura da zona de “damped turbulence” e da camada limite do lado do metal mostrou-se decrescer com o aumento da intensidade de agitação do banho, isto é, com a vazão efetiva do gás.

3.2.4 Locais de tratamento e características dos reagentes utilizados para a dessiliciação do gusa em indústrias siderúrgicas

Koros⁽²⁶⁾ evidenciou a tendência das usinas siderúrgicas japonesas conduzirem, preferencialmente, a operação de dessiliciação do gusa no canal de corrida do alto-forno,

objetivando-se teores de silício inferiores a 0,15%. De acordo com este autor, a etapa de dessiliciação do gusa redundou em redução do volume de escória no convertedor, aumento do rendimento metálico, produtividade -- estabilidade térmica e composicional do metal líquido - e da qualidade final do aço líquido -- menores níveis de fósforo - além de melhorar o rendimento das adições de elementos de liga e menor desgaste do revestimento refratário, resultando, em menor custo global do processo. As perdas metálicas puderam ser reduzidas tanto pela otimização como pelo controle da basicidade da escória ao longo do processo, de modo geral, entre os valores 1 a 2, desde que o balanço térmico e a capacidade de produção sejam simultaneamente considerados.

De acordo com Onoe et al.⁽⁵⁾, durante a injeção de reagente sólidos, o mecanismo de dessiliciação do gusa pelo FeO da escória mostrou-se controlado pela transferência de massa de silício através do metal, de modo que, a força motriz para a reação é aumentada pela agitação do banho e pela quantidade e redução das dimensões das partículas injetadas ou otimização da distribuição granulométrica destas.

Nas usinas de Yawata, Kimitsu, Sakai e Muroran da Nippon Steel Corporation, conforme relatado por Cihara et al.⁽⁶⁾, o processo de dessiliciação do gusa é conduzido no canal de corrida do alto-forno, por borbulhamento de nitrogênio e adições de óxidos de ferro, e mesmo no carro-torpedo. A duração das operações de dessiliciação e de desfosforação, utilizando o processo ORP - Optimizing Refining Process - por misturas à base de CaO e SMP - Slag Minimizing Process - mostraram-se rápidas e eficientes. O custo do processo de dessiliciação mostrou-se variar conforme o método utilizado, o tipo de oscilação do reagente dessiliciante, entre outros.

A geração de baixo volume de escória e de elevada eficiência de desfosforação do gusa são as principais vantagens metalúrgicas da dessiliciação preliminar do gusa. Conforme ressaltado por Ono et al.⁽⁷⁾, quando do emprego reagentes constituídos de CaO-FeO-CaF₂, na usina de Muroran, sob condições de eficiente utilização de oxigênio gasoso pôde ser possível alcançar elevados graus de dessiliciação e de desfosforação.

Conforme reportado por Hikosaka et al.⁽⁸⁾, a partir de 1985, nas usinas de Kakogawa, Kobe Steel, Japão, as operações de dessiliciação, dessulfuração e desfosforação do gusa são conduzidas no carro-torpedo. Enquanto que a usina de Kobe, a dessiliciação é conduzida preferencialmente no canais de corrida dos altos-fornos, utilizando-se reagentes constituídos de CaO-carepa, sendo que as operações de dessulfuração e de desfosforação conduzidas nas panelas de transferência. Teores inferiores a 0.15% de silício no gusa podem ser alcançados através da injeção de reagentes à base de carepa - Kobe (CaO-carepa) e Kakogawa (carepa). A etapa de desfosforação é conduzida, após a remoção da escória de dessiliciação, por a injeção de reagentes a base de CaO com oxigênio gasoso como gás carreador. Resultados industriais mostraram que o aumento do consumo específico de CaO resultou em maiores eficiências de dessiliciação e desfosforação. Este efeito mostrou-se maior na panela de transferência comparativamente ao carro-torpedo, em virtude da diferença entre as eficácias de agitação e das características de misturamento. A partir dos resultados obtidos em modelamento físico de ambos reatores -- carro-torpedo e panela -- os autores observaram que a densidade de energia induzida pelo fluxo gasoso, na panela, foi de 100 watt/ton. m², enquanto que, no carro-torpedo, 40 W/ton. m², em decorrência das zonas estagnantes ou mortas presentes neste último, promovendo heterogeneidades nas distribuições de fluxos e de velocidades, em ambas extremidades do reator.

Na usina e Mizushima, Kawasaki Steel Corporation, Japão, segundo Nishimura et al.⁽⁴⁾, a dessiliciação é conduzida no canal de corrida do carro-torpedo através da injeção de finos de síter e carbonato de cálcio, com distribuição granulométrica inferior ≤ 150 μ m, com vistas na obtenção de teores de silício inferiores a 0.14%. Neste caso, deve-se denotar que as partículas de carbonato de cálcio injetado sofreram a fragmentação em partículas de dimensões menores propiciando maior área de contato e, por conseguinte, maiores eficiências de dessiliciação. A queda contínua do gusa líquido no carro-torpedo provê a agitação necessária para a reação, o que mostrou-se uma alternativa plausível e importante para assegurar a performance global do processo. Estes autores, por sua vez,

reportaram que a redução das dimensões das partículas (desde que se evite o fenômeno de aglomeração) bem como o aumento do tempo de contato entre a taxa de injeção do reagente dessiliciante e o metal, como a redução da densidade do agente dessiliciante implicaram em maiores eficiências de remoção do silício.

Resultados experimentais indicaram que o aumento do consumo de reagente induziram a descarburagem simultânea, bem como projeções em virtude dos gases liberados quando da decomposição do carbonato de cálcio. Posto que, reação de dessiliciação, no carro-torpedo, mostrou-se vigorosa, a quantidade de FeO da escória elevou-se, reagindo-se com o carbono do gusa promovendo a fervura e o espumamento da escória, o que pode elevar o índice de perdas metálicas. Por outro lado, a baixa proporção de partículas com dimensões inferiores a 150 μ m resultou em baixas taxas de reação. A elevação excessiva da quantidade de reagente, para um dado grau de dessiliciação, resultou em menores eficiências de utilização daquele. O aumento da basicidade da escória, pelo uso do carbonato de cálcio como sub-reagente, melhorou a eficiência de dessiliciação em consequência do abaixamento do ponto de fusão da escória e aumento das atividades do FeO, MnO e decréscimo da atividade da SiO₂ e, conseqüente supressão da resulfuração do banho. A etapa de desfosforação foi conduzida, após a concentração de silício atingir valores $\leq 0,14\%$. A quantidade de reagente dessiliciante requerida foi determinada em termos do teor de silício ao término do vazamento no canal de corrida do alto-forno. O aumento da área seccional do orifício e o contínuo movimento da lança de injeção mostraram-se como uma alternativa importante para minimizar as projeções, posto que, esta elevou-se com o aumento da densidade do reagente dessiliciante.

De acordo com Genma et al.⁽⁹⁾ Uenaka et al.⁽¹⁰⁾, na usina japonesa de Kakogawa, Kobe Steel Corporation, foi desenvolvido um processo de dessiliciação do gusa por injeção de reagentes à base de minério de ferro (71,4%Fe₂O₃, 1,73% FeO, 7,3%CaO e 6,7%SiO₂) no carro-torpedo com capacidade de 300 toneladas de gusa líquido obtendo eficiências de 80% em média. Uenaka et al.⁽³¹⁾ ressaltam que a facilidade de remoção da escória gerada durante a operação de dessiliciação decresce com a viscosidade da escó-

ria gerada e com a supressão do espumamento da escória de topo. Neste sentido, é importante denotar que, modificações na geometria e dimensões do canal de corrida do alto-forno, permitiram, ao longo do tratamento, a remoção parcial da escória de arraste proveniente do alto-forno previamente ao ponto de injeção do reagente dessiliciante bem como a remoção da escória gerada de maneira contínuas, antes da entrada do gusa no carro-torpedo.

Na usina de Fukuyama, Nippon-Kokan, Japão, altas taxas de dessiliciação do gusa puderam ser alcançadas, com excelente sucesso, pela injeção de misturas contendo 70 a 100% carepa, 0 a 20% de CaO e 0 a 10% de fluorita, no canal de corrida do alto-forno, com taxa máxima de injeção de reagente de 400 kg/minuto e dimensões médias inferiores a 200µm, utilizando-se ar como gás carreador. A velocidade de corrida do gusa líquido através do canal de corrida oscilou entre 5 - 8 toneladas / minuto. O CaO -- para aumentar as atividades do MnO e FeO da escória silicatada, bem como abaixar a atividade dos íons silicatos -- e CaF₂ - diluente e escorificante do CaO - atuaram como sub-reagentes. A incorporação destes subreagentes implicou em aumento de produção e obtenção de menores teores residuais de silício no gusa, com conseqüente, geração de menores volumes de escória. O aumento do consumo específico do agente resultou em aumento da eficiência de dessiliciação, tanto com carepa como por finos de sínter. Resultados industriais mostraram que, para $0,20 \% < [\%Si] < 0,30$, a eficiência de dessiliciação por carepa mostrou-se superior a por finos de sínter. Por outro lado, a eficiência de utilização do oxigênio como gás carreador, quando empregado, bem como o consumo específico de reagente, para uma dada condição operacional, mostraram-se dependentes da concentração inicial de silício no banho, de modo que, maiores teores de silício implicaram em maiores taxas de utilização do oxigênio gasoso. A profundidade média de penetração do agente no banho mostrou-se dependente da altura da lança de injeção, vazão do gás carreador e taxa de injeção do agente, de modo que, maiores taxas de injeção do reagente, e maiores vazões do gás carreador e menores orifícios e alturas da lança de injeção - distância da superfície do metal líquido no canal de corrida - resultaram em maiores profundidades de penetração. A queda da habilidade de penetração da

partícula no fluxo metálico, de modo geral, para uma dada condição operacional, está associada ao decréscimo da eficiência do método.

Conforme citado anteriormente, a escolha do agente oxidante depende do controle térmico do processo, pois se se deseja elevar a temperatura do banho injeta-se oxigênio gasoso ou ar, caso contrário, injeta-se óxido de ferro. No caso de injeção de oxigênio gasoso, Kawauchi et al.⁽¹¹⁾ ressaltam que a taxa de dessiliciação mostrou-se controlada pela taxa de alimentação do oxigênio ao banho. Estes autores propuseram três zonas distintas para a oxidação do silício dissolvido no metal líquido, quando da injeção de oxigênio gasoso:

- 4) zona de oxidação, na qual o oxigênio gasoso combina com o ferro, formando o óxido de ferro, para depois combinar com os demais elementos presentes;
- 5) zona transiente, o FeO formado reage com o silício dissolvido, revertendo o manganês ao metal;
- 6) zona permanente, formada pela interface metal-escória, na qual o FeO presente é continuamente reduzido pelo Si.

3.2.5 Efeito da incorporação de carbonato de cálcio sobre a dessiliciação

A incorporação de carbonato de cálcio ao reagente sólido, segundo Taoka et al.⁽¹²⁾, implicou em liberação de grandes quantidades de CO₂, oxidando o silício e compensando as perdas térmicas decorrentes da decomposição do primeiro. Os gases liberados e a geração de partículas mais finas, devido à decomposição das partículas carbonatadas, ainda na região da pluma – reator transitório – melhoraram as condições de agitação do banho, beneficiando o desempenho do processo de injeção, em especial, da dessulfuração envolvida.

De acordo Nishimura et al.⁽⁴⁾, a seleção adequada do agente dessiliciante, o controle de sua densidade no gusa bem como o ajuste da basicidade da escória durante o processo, visando menor volume de escória de topo final e mais fluidas, de modo a aumentar o

rendimento metálico, constituem-se um fator importante para a obtenção de uma elevada eficiência de remoção e redução do consumo de energia. Por outro lado, segundo estes autores, o consumo específico de agente dessiliciante adicionado ou injetado depende sobretudo da concentração inicial de silício e quantidade de gusa a ser tratado bem como da quantidade e concentração da escória de arraste proveniente do alto-forno.

3.2.6 Efeito da dessiliciação do gusa sobre a desfosforação

A cinética de dessiliciação e desfosforação do gusa, conforme reportado por Reboul et al.⁽¹⁹⁾, dependem intrinsecamente da técnica utilizada, sendo que a desfosforação mostrou-se fortemente dependente do teor final de silício, uma vez que maiores teores de silício no gusa resultaram em menores eficiências de desfosforação, enquanto que, em contrapartida, maiores teores de silício favoreceram sensivelmente a reação de dessulfuração. Como mencionado previamente, o decréscimo do teor de silício do gusa, é uma condição indispensável para minimizar o volume de escória. Fuwa et al.⁽¹⁷⁾ reportam que, embora a sílica aumente a escorificação do CaO, permitindo a formação de escórias a baixas temperaturas, a sílica desempenha um papel negativo sobre as operações de pré-tratamento do gusa, particularmente, sobre a taxa de desfosforação e de dessulfuração, posto que esta decresce a atividade do CaO, além da possibilidade de formar carapaças de silicatos de cálcio sobre as partículas de CaO. Estes autores sugerem, que sob o ponto de vista termodinâmico e cinético, a concentração final de silício deve ser reavaliada para que se alcance uma desfosforação mais efetiva, associadamente, à concentração da escória de topo, posto que nas operações industriais, a temperatura, composição da escória e do gusa são heterogêneas.

Reboul et al.⁽¹⁹⁾, Janke⁽²⁶⁾ reportam que a dessiliciação intensa do gusa e a remoção da escória gerada constituem uma condição termodinâmica, *sine qua non*, para que se promova a subsequente desfosforação. Nesta oportunidade, é importante denotar que, no alto-forno, é difícil manter baixos teores de silício do gusa em uma operação estável, o que pode ser alcançado através da operação de pré-tratamento do gusa.

Conforme ressaltado por Genma et al.⁽⁹⁾, gusas contendo teores de silício $\leq 0,15\%$ não necessitam ser completamente dessiliciados no canal de corrida do alto-forno, podendo ser conduzida com sucesso no carro torpedo ou na panela de transferência, através da injeção de carepa ou de misturas CaO-CaF_2 -carepa. Neste sentido, com vistas a alcançar eficiências suficientes de desfosforação, principalmente, quando do uso de reagentes constituídos de CaO-FeO-CaF_2 tornou-se necessário, promover previamente a dessiliciação do metal líquido de modo a alcançar teores finais de silício inferiores a $0,05\%$, para em seguida, conduzir a etapa de desfosforação.

Em suma pode-se ressaltar que, a operação de dessiliciação do gusa, em si, tem sido praticada em todas as usinas siderúrgicas japonesas, sendo majoritariamente conduzidas nos canais de corrida dos altos-fornos e nas calhas de distribuição, e muitas vezes em carros torpedos ou painéis de transferência, utilizando-se as técnicas de injeção profunda ou de simples adição do agente dessiliciante sobre a superfície do banho, geralmente finos de sinter, carepa, CaO e CaF_2 .

Matsui et al.⁽¹³⁾ ressaltaram que a redução do teor de silício, ainda na região do canal de corrida do alto-forno da usina de Kakogawa, Kobe Steel Limited, Japão, a remoção da escória gerada resultou em melhoria da qualidade final do aço e em menores custos de produção e maiores eficiências de desfosforação. O oxigênio tem sido, muitas vezes, utilizado com o propósito de minimizar a intensidade das perdas térmicas inerentes ao processo. Deve-se salientar, nesta oportunidade, que o uso de reagente sólidos para a formação de escórias oxidantes deve ser mais conveniente e econômico comparativamente com a utilização de oxigênio gasoso, quando não é desejável evitar perdas térmicas.

Apesar de envolver a etapa de dessiliciação, uma condição essencial para o pré-tratamento do gusa, segundo Susaki⁽¹⁴⁾, é a provisão de gusa líquido com baixo teor de silício, em quantidades cada vez maiores, para subsequente desfosforação. Embora,

exista uma tendência natural de se efetuar a dessiliciação, tanto no canal de corrida do alto-forno como na calha de distribuição, de modo geral, parte daquela é continuada no carro torpedo ou na panela de transferência através da injeção de agentes sólidos, visando alcançar teores residuais de silício no metal líquido que permitam iniciar o tratamento de desfosforação de maneira eficiente. Por isso, a avaliação e otimização das contribuições relativas ao reator permanente (metal/escória) e ao reator transitório (partículas retidas nas bolhas e partículas dispersas no metal) mostram importantes para o melhoramento cinético do processo.

Altas taxas de injeção do agente dessiliciante, no carro-torpedo ou na panela de transferência, resultam em maiores volumes de escória, maiores perdas metálicas, maiores consumo de energia e menores índices de produtividade. A remoção da escória gerada durante a dessiliciação é mais difícil no carro-torpedo comparativamente à panela de transferência em virtude da geometria do primeiro. Yamase⁽¹⁵⁾ ressalta, à guisa de exemplo, que o consumo de agente dessiliciante tem sido da ordem de 20kg/tonelada de gusa para teores de silício de 0,2 a 0,3% e alcança valores em torno de 50kg/tonelada de gusa para teores de silício em torno de 0,7%. Consumo como estes últimos resultam em geração de um volume inaceitável de escória, associados aos problemas de espumamento, desgaste do revestimento refratário e redução da capacidade útil dos carros-torpedos e painéis de transferência, inviabilizando a operação de pré-tratamento econômica e tecnicamente.

Por outro lado, a redução do tamanho médio das partículas, em virtude da possibilidade de aglomeração e entupimento da lança de injeção, os quais podem prejudicar a eficiência global do processo e exigir tempos maiores de tratamento ou mesmo o emprego de pós-injeção enérgica de gás, após a interrupção da injeção do agente dessiliciante, objetivando, essencialmente, o aumento da contribuição relativa ao reator permanente. Nesse sentido, torna-se importante a busca de alternativas que resultem em redução do consumo específico de reagente sem prejuízo à eficiência global do processo, com vistas a otimizar os efeitos da escória de arraste do alto-forno, quantidade e composição de es-

córias retidas em tratamentos anteriores, granulometria e taxa de injeção do agente dessulfurante.

3.3 Dessulfuração do gusa

Conforme ressaltado por McFeaters e Fruehan⁽²⁷⁾, o CaO apresenta-se como um reagente dessulfurante economicamente efetivo. Via de regra, a performance de dessulfuração pode ser estimado pelo parâmetro $(\%S)/[\%S]$.

De acordo com Bieniosek e DeRusha⁽²⁸⁾, escórias mais fluidas mostraram reduzir as perdas metálicas provocadas pelo entranhamento de gotas do banho na escória. No entanto, diversos fatores -- tais como : composição e tipo de reagente, quantidade e composição da escória de arraste oriunda do alto-forno e temperatura, quantidade e tipos de modificadores de escória (fluorita, bórax, soda, óxido de ferro) -- influenciam sobre a fluidez da ultima, reduzindo as perdas metálicas.

Pode-se conceber que, a performance de dessulfuração, além da concentração inicial de enxofre e quantidade de gusa tratado, depende intrinsecamente da composição, taxa de injeção e distribuição granulométrica do reagente, profundidade e geometria da lança de injeção e relação sólido/gás, grau de remoção da escória ao final do tratamento. O uso de escórias sintéticas melhoram grandemente o desempenho das operações de dessulfuração, de modo que, para uma dada natureza da operação e teores alvos de enxofre, pode-se selecionar a contento o tipo de material e composição da escória final.

3.3.1 Influência do potencial de oxigênio sobre a dessulfuração

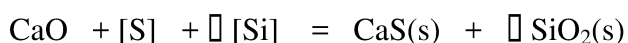
De acordo com Weppeler et al.⁽⁴³⁾, uma análise do oxigênio sobre a dessulfuração deve ser perscrutada sob as óticas o efeito do teor de oxigênio no banho metálico, efeito da estabilidades relativas de óxidos e sulfetos bem como efeito do oxigênio presente sob a forma de inclusões não-metálicas dispersas no metal líquido.

Maiores razões (%S)/[%S], mesmo em condições de baixas temperaturas inerentes ao pré-tratamento do gusa, podem ser alcançadas quando da existência de menores potenciais de oxigênio. Para o melhoramento do desempenho dessulfurante, tornam-se imprescindíveis a manutenção de condições fortemente redutoras, reagentes ou escórias altamente básicas, maiores temperaturas de tratamento e incorporação de reagentes que reduzam o coeficiente de atividade dos íons de enxofre na escória de topo, com vistas a minimizar a habilidade de reversão de enxofre daquela para o banho metálico.

Quando o carbono é o único agente controlador do potencial de oxigênio no metal líquido, a taxa de reação, segundo McFeaters e Fruehan⁽²⁸⁾, é relativamente pequena, podendo ser sensivelmente aumentada pela incorporação de silício ao agente dessulfurante, de modo que, a eficiência de dessulfuração pode ser superior a 95%.

Principalmente, os casos de gusas com altos teores iniciais de silício, a reação de dessulfuração do banho metálico pelo CaO gera SiO₂, CaS e silicatos sólidos que freiam sensivelmente a reação de dessulfuração. Conforme discutido, *a priori*, a efetividade do CaO depende intrinsecamente da proporção de fase líquida associada a esta espécie de partícula.

De acordo com Landefeld e Katz⁽²⁹⁻³¹⁾, o mecanismo de precipitação do 3CaO.SiO₂ é governada pela seguinte reação:



Conforme apontado por Wepppler et al.⁽³²⁾, Carlsson et al.⁽³³⁾, sob o ponto de vista termodinâmico, o teor de silício no gusa é função do aumento do coeficiente de atividade do enxofre e decréscimo da atividade do oxigênio.

Conforme ressaltado por McFeaters e Fruehan⁽²⁷⁾, Carlsson et al.⁽³³⁾, o alumínio dissolvido no gusa atua como agente controlador do potencial de oxigênio e como formador de fase líquida, enquanto da formação de alumina, propiciando, destarte, a cinética de dessulfuração. Conforme reportado por Carlsson et al.⁽³³⁾, sendo o alumínio um desoxi-

dante mais potente do que o silício, inibe a formação do $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ao redor das partículas de CaO, favorecendo sobremaneira a dessulfuração. Além do mais, segundo estes autores, quando da injeção de CaO, a formação de alumina mostrou resultar em escórias de topo com maiores capacidades sulfídicas e mais fluidas, acelerando a taxa de escorificação do CaO e reduzindo drasticamente o potencial de oxigênio dissolvido no banho metálico, aumentando destarte a taxa de dessulfuração,

De acordo com Carlsson et al.⁽³³⁾, para temperaturas entre 1300 a 1350°C, teores de alumínio no metal líquido de cerca de 0,004% são suficientes para permitir um bom desempenho de dessulfuração. Segundo estes autores, com adições de 0,025% de alumínio, pode-se reduzir o teor de enxofre do gusa de 0,050% para 0,005%, em cerca de dois minutos. Enquanto que, quando da não-adição de alumínio, o tempo foi de 5 minutos para alcançar o mesmo grau de dessulfuração.

Conforme apontado por Landefeld e Katz⁽²⁹⁻³¹⁾, maiores teores iniciais de enxofre no gusa resultaram em maiores taxas de dessulfuração, principalmente nos instantes iniciais, no entanto, conduzindo a maiores chances de saturação de enxofre na interface metal-escória, antes da ocorrência da saturação do seio da escória de topo, propriamente dita. No entanto, a deterioração das taxas de dessulfuração é, geralmente, atribuída a saturação em CaS, principalmente na interface metal-escória, dessarte, pode-se antever, que a taxa global de reação deverá ser limitada pela taxa de escorificação e difusão do CaS bem como pela taxa de escorificação do $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ na escória de topo.

No caso de reagentes à base de CaO, a taxa global de reação é governada pela fração de fase líquida coexistente, capaz de absorver os produtos de reação bem como do grau de pureza das partículas de CaO. A presença de fase líquida, segundo McFeaters e Fruhan⁽³⁸⁾, implica em aumento da taxa de transporte de enxofre até a superfície das partículas de CaO porosas, elevando a taxa de utilização do reagente. Neste contexto, Landefeld e Katz⁽²⁹⁻³¹⁾ afirmaram que a formação de porções de fase líquida, induzida pela presença de fluorita, principalmente, em condições de baixas temperaturas, mostraram

favorecer cineticamente a reação de dessulfuração.

3.3.2 Influência da fluorita

Landefeld e Katz⁽²⁹⁻³¹⁾ apontaram que pequenas adições de fluorita resultam em aumento da taxa de dessulfuração pelo CaO, em virtude da formação de fase líquida, a qual propicia a absorção dos produtos de reação. Estes autores mostraram que, no caso de partículas de CaO com tamanhos inferiores a 1,5mm, a presença de fase líquida induziu a aglomeração das partículas de CaO em conglomerados maiores do que 20mm, reduzindo sobremaneira a taxa de dessulfuração.

3.3.3 Influência do óxido de sódio

Kunisada e Iwai⁽³⁴⁾ ressaltaram que o aumento da relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ resultou em aumento da capacidade sulfídica de escórias binárias $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Estes autores apontaram que adições de óxidos -- CaO, MnO e MgO, ao contrário da Al_2O_3 -- mostraram elevar a capacidade sulfídica de escórias constituídas de $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Por outro lado, Niekerk e Dippenaar⁽³⁵⁾ resultados experimentais, a 1350°C, apontaram que adições de fluorita a escórias $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaF}_2$, ao contrário da desfosforação, não resultaram em melhoria da habilidade dessulfurante da escória de topo.

3.3.4 Influência do magnésio

Misturas à base de CaO-Mg têm sido amplamente e eficientemente utilizadas nos tratamentos de dessulfuração do gusa. Pelhke et al.⁽³⁶⁾ reportaram que para estas misturas maiores teores de CaO reduzem a violência do magnésio, contudo requerem maiores durações de tratamento. O CaO participa da reação de dessulfuração, embora dilua as potencialidades dessulfurantes do Magnésio, exercendo controle sobre a taxa global de reação.

Para misturas à base de CaO-Mg, segundo Koros et al.^(37,38), a presença de CaO elevou

o volume de escória gerada, provocando a retenção de gotas de gusa, o que exige demora na operação devido à formação de cascão no carro torpedo. Ademais, as partículas de CaO, além de seu papel dessulfurante intrínseco, atua como agentes nucleadores de vapor de magnésio, o que propicia um melhor controle da uniformidade de agitação do banho e a intensidade de volatilização do magnésio na região do reator transitório. Segundo estes autores, a contribuição relativa do magnésio sobre a eficiência de dessulfuração das misturas à base de CaO-Mg não ultrapassa a 25%.

O processo de dessulfuração do gusa líquido pelo magnésio oferece diversas vantagens como agente dessulfurante, entre as quais pode-se citar:

- 1) insensibilidade em presença de escória de arraste do alto-forno;
- 2) nenhuma absorção deste agente pela escória de topo;
- 3) a saturação do gusa líquido em magnésio previne a reversão de enxofre pela escória;
- 4) desempenho cinético satisfatório;
- 5) baixas perdas de temperatura;
- vi) menores problemas ambientais comparativamente com os demais agentes dessulfurantes .
- vii) atua como dessulfurante, desoxidante e agitador do banho.

Um efeito natural da injeção de magnésio advém do aumento a taxa de agitação e do aumento do número de bolhas na região da pluma, resultando na elevação da taxa de transporte de massa até os sítios de reação. A principal função do magnésio sobre a dessulfuração do gusa através de misturas à base de CaO, segundo Koros et al.⁽³⁷⁾, foi a de controlar o potencial de oxigênio. A eficiência relativa ao magnésio sobre a dessulfuração depende do teor inicial de enxofre do gusa, quantidade de magnésio injetado ou adicionado, profundidade de injeção bem como da temperatura de tratamento, entre outros. Ashton et al.⁽³⁹⁾, mostraram que o aumento do teor residual de magnésio dissolvido no gusa líquido decresceu o teor de enxofre residual.

Nas práticas operacionais, condições de baixa temperaturas, 1200 a 1300°C, mostraram favorecer a obtenção de altas eficiências dessulfuração. Por outro lado, os aspectos desfavoráveis ao emprego do magnésio no processo de dessulfuração relacionam-se basicamente com a exigência de maiores bordas livres das panelas, formação de crostas, tendência de oxidação e perdas naturais durante o processo de injeção. No entanto, o custo operacional do processo foi superior àqueles referentes aos demais agentes dessulfurantes sintéticos. Esta dificuldade - custo operacional relativo ao magnésio - pode ser contornada pelo o emprego do magnésio como agente auxiliar à diversas misturas sintéticas.

Bieniosek⁽⁴⁰⁾ mencionaram que a presença de magnésio auxiliou a dispersão das partículas de CaO no metal no momento da injeção e que as partículas de CaO exerceram controle sobre a volatilidade do magnésio, reduzindo drasticamente a intensidade das projeções e turbulência do metal, o que implicou em maiores taxas de dessulfuração, resultante dos maiores tempos de residência das partículas e das bolhas na pluma, bem como de maiores áreas das interfaces de reação.

O CaO e o magnésio puderam ser injetados independentemente no gusa, fato este que permitiu melhor controle operacional do processo de dessulfuração, isto é, maior estabilidade das taxas de injeção do CaO e do magnésio. A técnica de injeção independente de ambos componentes da mistura dessulfurante conduziu a melhor controle da relação gás/sólido e melhor ajuste do fluxo de magnésio, minimizando, destafeita, a evolução dos fumos gerados e das projeções. Haminski et al.⁽⁴¹⁾ mencionaram que razões de $\text{CaO/Mg} > 4$ são recomendáveis com o objetivo de minimizar das projeções e gerações de fumos excessivos. Estes autores ressaltaram que durante o descimento e o ascensão da lança submersa, a injeção apenas de CaO mostrou-se ser um procedimento recomendável para minimizar as projeções e a geração de fumos. Enquanto que, a injeção de magnésio deverá ser praticada após a lança de injeção alcançar a sua máxima profundidade. Esta técnica minimizou as perdas de magnésio e as projeções, aumentando significativamente a eficiência do processo e reduzindo os custos globais do processo.

Irons et al.^(42,43) apontaram que dessulfuração do gusa pelo magnésio ocorre majoritariamente sobre superfície das partículas de CaO e outras inclusões dispersas no banho, comparativamente à interface bolha-metal. Estas inclusões dispersas no metal, sobre as quais o sulfeto de magnésio precipitou-se, são facilmente eliminadas pelo trem de bolhas que atravessam a pluma. O número de inclusões e a intensidade de circulação do metal exerceram efeitos importantes sobre a eficiência de dessulfuração. De acordo com Elshaw⁽⁴⁴⁾, a supersaturação local do banho com respeito ao produto de solubilidade do magnésio e enxofre resultou na precipitação de MgS nas paredes das bolhas.

De acordo com Irons et al.^(42,43), as partículas de CaO são os principais sítios de nucleação do sulfeto de magnésio. Estes autores afirmaram que a principal papel do magnésio é o de desoxidante, enquanto o CaO exerce o papel predominantemente dessulfurante. Estes autores argumentaram que as partículas dispersas de CaO no gusa e as partículas de CaO residentes nas superfícies das bolhas encontraram-se sob condições redutoras diferentes. Isto é, as partículas de CaO retidas nas paredes das bolhas encontraram-se sob condições fortemente redutoras, enquanto que as partículas dispersas no banho encontram-se sob menores condições redutoras. No entanto, a contribuição relativa das partículas dispersas sobre a dessulfuração mostrou-se superior a das partículas alojadas nas paredes das bolhas, principalmente por causa superioridade da área da interface de reação das primeiras sobre a segunda. A eficiência de ambos reagentes foram distintas, essencialmente devido à diferença dos mecanismos de transporte de massa das espécies reagentes até os sítios de reação. Para as partículas de CaO, a taxa de reação foi controlada pelo transporte de enxofre até a interface metal-partícula.

Em relação à dessulfuração do gusa pelo magnésio dois mecanismos distintos foram envolvidos simultaneamente em regime de contracorrente. A taxa de dessulfuração pelo magnésio na superfície das bolhas, na região do reator transitório, foi controlada pelo transporte de enxofre através do metal até a interface bolha-metal. Enquanto que, dentro do banho, a taxa de dessulfuração foi controlada pelo transporte de massa do mag-

nésio das bolhas até o sítio de reação heterogênea. A contribuição relativa do CaO no processo de dessulfuração do gusa foi predominantemente majoritária na região do reator permanente. Em relação ao reator transitório, esta contribuição relativa das partículas de CaO é intrinsecamente controlada pela taxa de dispersão destas partículas no metal.

A partir de resultados industriais, Cordier et al.⁽⁴⁵⁾ ressaltaram que a eficiência do magnésio dependeu fortemente da distribuição de tamanho das partículas, temperatura de tratamento e tempo de residência médio das partículas na região da pluma. Estes autores reportam que a eficiência de dessulfuração do magnésio é elevada nos instantes iniciais do tratamento, condições estas em que implicam em teores de enxofre elevados e baixos teores de magnésio no banho. No entanto, à medida que a reação de dessulfuração prosseguiu, a eficiência do magnésio decresce, o que permitiu concluir que a redução gradual da taxa de magnésio ao longo do tratamento pode ser uma alternativa plausível para a redução do custo global do tratamento de dessulfuração.

Koros et al.⁽⁴⁶⁾, por sua vez, mostraram que a eficiência química do magnésio, quando se injeta CaO-Mg no gusa em painéis de transferência foi sensivelmente superior a dos carros torpedos, enquanto que para injeção de mag-coke praticamente não observou-se diferença entre as eficiências químicas em ambos reatores. A eficiência química e o consumo específico das misturas CaO-Mg mostrou-se superior às relativas ao mag-coke. Segundo os mesmos autores, a eficiência aparente do magnésio aumenta-se à medida que o teor de enxofre do gusa aumenta-se e a taxa de injeção do magnésio diminui. A superioridade dessulfurante das misturas CaO-Mg em comparação com o mag-coke resulta do fato de para as primeiras o tamanho médio das bolhas de magnésio foram menores, uma vez que as partículas de CaO atuaram como um dispersante do magnésio, e devido ao fato da estabilidade do fluxo de magnésio. Partículas de CaO -- 90% menores a 325 mesh -- foram recomendáveis, uma vez que partículas menores maximizam a dispersão do magnésio no banho. Para o mag-coke e ligas de Mg-Al, as bolhas na região da pluma são maiores, o que implicaram em maiores velocidades de

escape do reator transitório, menores tempos médios de residência e consequentemente menores taxas de dissolução do magnésio no banho.

Nos instantes iniciais do tratamento de injeção, o magnésio atuou prioritariamente como agente desoxidante e homogeneizador do banho. As taxas de dessulfuração gusa pelo magnésio foram elevadas nos instantes iniciais da injeção, decrescendo-se sensivelmente à medida que o tratamento de dessulfuração prossegue. Teores iniciais de enxofre elevados implicaram em maiores contribuições relativas do magnésio. De modo que, a utilização ótima do magnésio, bem como a redução do seu consumo específico, foram intimamente associados à diminuição gradual da taxa de injeção de magnésio à medida que a reação de dessulfuração prosseguiu.

Koros et al. ^(37,46) evidenciaram que o magnésio dissolvido remanescente no banho conduziu a uma dessulfuração secundária, a qual promoveu um decréscimo de enxofre enquanto o gusa resfriou-se durante o trânsito entre a estação de injeção e a aciaria propriamente dita.

Maiores graus de desoxidação do banho, segundo Irons et al. ^(42,43), implicaram em maiores taxas de dessulfuração, maiores índices de utilização do magnésio e menores teores finais de enxofre no gusa. Escórias com baixas viscosidades e elevadas capacidades sulfídicas são recomendadas para que evite-se a reversão de enxofre da escória para o banho. Hamiski et al. ⁽⁴¹⁾ observaram que a pré-desoxidação do gusa pelo alumínio elevou significativamente tanto a eficiência de dessulfuração como as taxas iniciais de reação, reduzindo o consumo específico de magnésio, sendo portanto uma operação prioritária e rotineira nos processos de dessulfuração através de misturas sintéticas à base de CaO, CaO-Mg e misturas à base de Mg. Elshaw et al. ⁽⁴⁴⁾ mencionam que a pré-coinjeção de CaO-Al, além de propiciar a desoxidação prévia e dessulfuração do gusa pelas partículas de CaO, reduz o consumo específico do magnésio. Haminski et al. ⁽⁴¹⁾ afirmam que a eficiência de dessulfuração do CaO pode ser aumentada em 50% quando se promove a pré-desoxidação do gusa antes da injeção do CaO.

Taxas menores de magnésio puderam ser utilizadas quando adota-se a técnica de pré-coinjeção de CaO-Al. As vantagens deste procedimento alicerçam-se essencialmente na diminuição do efeito negativo da escória de arraste, na elevação sensível da basicidade e aumento da capacidade sulfídica da escória de topo nos instantes iniciais do tratamento. Por sua vez, a técnica de pós-injeção de misturas CaO-Al permite que se evite a reversão de enxofre nos instantes finais do tratamento de dessulfuração.

Haminski et al.⁽⁴¹⁾ argumentaram que a pré-desoxidação do gusa pelo alumínio implica na redução da variação do teor final de enxofre e do tempo total de tratamento, sendo ainda que os custos ou os impactos econômicos associados à pré-desoxidação do gusa pelo alumínio são praticamente pequenos.

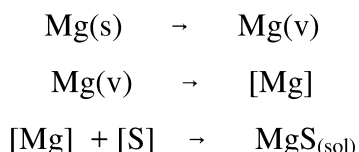
A presença de alumínio afeta predominantemente a taxa de dessulfuração do reator permanentemente, uma vez que decresce o potencial de oxigênio do gusa e eleva a capacidade da escória de topo. Por outro lado, a intervenção do alumínio não afeta diretamente a taxa de dessulfuração do gusa pelo magnésio, mas apenas reduz o consumo do magnésio para a desoxidação, o que implica em aumento do fluxo efetivo do magnésio responsável pela dessulfuração intrabanho.

Nos casos de gusas com altos teores iniciais de silício, dependendo da temperatura de tratamento, a presença de alumínio favorece a dessulfuração pelo CaO, uma vez que induz a formação de aluminatos de cálcio líquidos inibindo a formação de silicatos de cálcio sólidos sobre a superfície das partículas de CaO.

A incorporação de alumínio nas misturas à base de CaO-Mg, mesmo a pré-desoxidação do banho utilizando apenas alumínio, encurtam a duração do tratamento e não afeta praticamente os custos do processo. Por isso, misturas contendo 62%CaO, 30%Mg e 8%Al mostram maiores performances comparativamente às misturas à base de CaO-Mg. De modo geral, a eficiência do processo está associada às taxas de injeção de magnésio, grau de agitação do banho e controle do potencial de oxigênio.

Usualmente, a técnica de injeção de misturas de CaO-Mg requerem baixas vazões do gás carreador para que as projeções de metal e escória sejam minimizadas. Taxas de injeção de magnésio relativamente baixas são recomendáveis para melhorar a eficiência de dessulfuração, além de minimizar a violência da reação e as perdas de magnésio. torpedos oscilam em torno de 10°C.

Irons et al.^(41,42) sugerem que projeções excessivas e perdas de metal podem ser evitadas pela injeção de magnésio sob a forma de vapor, o que permite exercer melhor controle do diâmetro médio e do número de bolhas que atravessam a região do reator transitório. De acordo com estes autores, a vaporização do magnésio, previamente a injeção, impede a ocorrência de projeções, aumenta a taxa de dissolução do magnésio e reduz as perdas deste reagente. Por outro lado, a vaporização prévia do magnésio aumenta a proporção de vapor de magnésio nas bolhas, o que melhora sobremaneira a taxa de dissolução do magnésio no metal líquido. Esta técnica permite o controle do tamanho e distribuição das bolhas de magnésio na região do reator transitório e melhor ajuste do fluxo de magnésio. Estes autores sugeriram as seguintes reações estão envolvidas no processo de dessulfuração no seio do gusa:



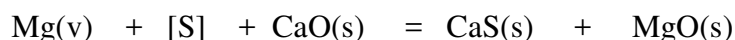
De acordo com estes autores, cerca de 10% do enxofre é removido na interface metal-bolha, sendo que as reações acima mencionadas são responsáveis pelo restante da dessulfuração.

Irons et al.^(41,42), Elshaw et al.⁽⁴⁴⁾, De Ruscha et al.⁽⁴⁷⁾, mencionam que o processo de dessulfuração do banho ocorre preferencialmente pela precipitação do sulfeto de magnésio sobre as partículas de CaO, CaS e sobre outras inclusões dispersas no banho. Na ausência destes sítios, a existência de condições críticas de supersaturação são necessá-

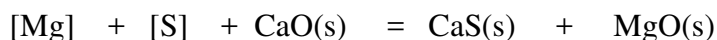
rias para que a reação de dessulfuração no seio do metal líquido ocorra.

As seguintes reações são importantes nas operações de dessulfuração pelo CaO-Mg :

Para as partículas de CaO residentes na parede das bolhas:



Para as partículas de CaO dispersas no metal:



De acordo com Piepenbrock et al.⁽⁴⁸⁾, a eficiência relativa de dessulfuração do magnésio somente pode ser alcançada através de elevadas taxas de dissolução do magnésio no banho. A magnitude da área de contato bolha-metal, definida pela distribuição de tamanho e tempo de residência, controla a fração de magnésio dissolvido no metal líquido.

Similarmente temperaturas mais baixas e injeção mais profunda favorecem o aumento da eficiência do magnésio. Haminski et al.⁽⁴¹⁾ reportam que, altas taxas de injeção de misturas CaO-Mg requerem maiores tempos de tratamentos para que alcance maiores taxas de flotação dos produtos de reação, tais como CaS, MgS. Dados industriais relativos ao processo Usirmag 2, desenvolvido pela USINOR e IRSID, segundo Cordier et al.⁽⁴⁵⁾, indicaram que um aumento de 20cm na profundidade de injeção melhora a eficiência de dessulfuração em cerca de 5%.

Koros et al.^(37,46) afirmaram que a influência da profundidade de injeção sobre a eficiência do magnésio, quando vaporizado antes da injeção, é praticamente nula. De acordo com Haminski et al.⁽⁴¹⁾, razões de CaO/Mg ~ 8/1 permitem a formação de um número elevado de bolhas, ótimo grau de agitação do banho, permitindo o uso de altas taxas de injeção de magnésio.

A redução conveniente da quantidade de escória de arraste, apesar de não afetar direta-

mente a taxa de dessulfuração relativa ao magnésio, aumenta a taxa global de dessulfuração, em virtude do aumento da capacidade sulfídica da escória de topo ao longo de todo o tratamento. Por outro lado, a redução quantidade de escória arraste ou da retenção de escória minimiza a reversão de enxofre nos instantes finais do tratamento de dessulfuração.

A injeção de misturas a base de CaO-Al, ou simplesmente a pré-desoxidação do gusa, constitui-se uma forma indireta de minimizar o efeito deletério da escória de arraste presente.

Chiang et al.⁽⁴⁹⁾ propuseram um modelamento matemático para a dessulfuração do metal líquido quando da injeção de reagentes sólidos, considerando-se o transporte do enxofre através do banho como a etapa controladora do processo de reação. Para a concepção do modelamento, os autores assumiram que a taxa de transferência de massa era governada por duas etapas sucessivas:

- i) bombeamento do metal líquido rico em enxofre para o interior da pluma;
- ii) difusão de enxofre através da camada limite metal-partícula, a qual foi considerada dependente da posição das partículas nas bolhas e da fração de dispersão destas no metal líquido. Por intermédio de modelo de sensibilidade, os autores observaram que a fração de partículas retidas nas bolhas foi de cerca de 60 a 80%.

Resultados experimentais e previstos pelo modelo mostraram que, a constante de velocidade aumentou linearmente com a vazão do gás carreador. Escórias secas exibiram maiores tempos de incubação em virtude da baixa habilidade de absorção ou escorificação do reagente, que associadamente, com a escórias de arraste proveniente do alto-forno (maiores atividades do oxigênio na interface metal-escória), induziu maiores chances de reversão de enxofre. Menores potenciais de oxigênio no metal líquido puderam ser associadas a maiores eficiências de dessulfuração. Por outro lado, maiores taxas de injeção, para uma dada condição operacional, implicaram em maiores valores da

constante de velocidade da reação de dessulfuração. Tanto para escórias secas como líquidas, a constante de velocidade mostrou-se crescer-se com a vazão do gás carreador e com a taxa de injeção do reagente particulado.

3.4 Desfosforação do gusa

A condução de um ótimo desempenho desfosforante do gusa as seguintes condições são importantes: manutenção de condições oxidantes nas interfaces de reação pela otimização e controle do potencial de oxigênio ou da atividade do óxido de ferro; manutenção de altos valores de basicidade e condições de baixas temperaturas bem como da incorporação de subagentes que resultam em diminuição do coeficiente dos íons fosfatos na escória de topo. No caso do pré-tratamento do gusa, embora predominem baixas atividades do oxigênio dissolvido, as situações de baixas temperaturas favorecem sobremaneira a maximização da eficiência de desfosforação.

3.4.1 Reagentes desfosforantes usuais

Tradicionalmente, conforme ressaltado por Kawai et al.⁽⁵⁰⁾, Morishita et al.⁽⁵¹⁾, escórias à base de CaO, sob condições oxidantes, permitem a desfosforação, principalmente quando portadoras de carbonato de sódio. Adições de CaO à escória de topo decrescem a atividade do P_2O_5 , favorecendo a desfosforação. No caso de misturas à base de CaO, condições de maiores basicidades, maiores atividades de oxigênio na interface de reação e baixas temperaturas de tratamento são desejáveis, no entanto, sob o ponto de vista cinético, estas condições são limitadas pela temperatura em virtude do aumento da viscosidade da escória e redução da taxa de escorificação do CaO, conforme ressaltado por Fuwa et al.⁽¹⁷⁾, Mori et al.^(52,53).

De modo geral, a desfosforação do gusa e do aço é conduzida sob condições oxidantes. Muitas espécies de reagentes têm sido desenvolvidos e propostos para aplicação nos processos de remoção desta impureza, as quais podem ser classificadas em misturas à base de carbonato de sódio, misturas à base de CaO e misturas à base de BaO. Contudo, as misturas à base de CaO têm sido as mais importantes sob o ponto de vista econômico, de recursos naturais e ambiental.

Tradicionalmente, segundo Fuwa et al.⁽¹⁷⁾, Kawai et al.⁽⁵⁰⁾, escórias à base de CaO, sob condições oxidantes, permitem a desfosforação, principalmente quando portadoras de carbonato de sódio. Deve-se ressaltar que, adições de CaO à escória de topo decrescem a atividade do P_2O_5 , favorecendo termodinamicamente a desfosforação. No entanto, conforme reportado por Hernandez et al.⁽⁵⁴⁾, misturas à base de Na_2O apresentam maior habilidade desfosforante comparativamente com as misturas à base de CaO, contudo aquelas aumentam o consumo do revestimento refratário do reator - panela ou carro torpedo, elevando os custos de tratamento, além de exigir condições de baixos teores de silício do banho metálico e processamento suplementar. Por outro lado, Selin et al.⁽⁵⁵⁾ comentaram que a alta capacidade de remoção de fósforo e enxofre pode ser promovida a partir de escórias que combinem elevado grau de fluidez com a alta capacidade de ligá-los quimicamente, sendo que para tal propósito é imprescindível o controle a atividade dos íons de fósforo na escória, o que até o presente momento, uma tarefa difícil.

No caso de misturas à base de CaO, conforme ressaltado por Fuwa et al.⁽¹⁷⁾ e Mori et al.⁽⁵⁰⁾, Ikeda e Matsuo⁽⁵⁶⁾, condições de maiores basicidades, maiores atividades de oxigênio na interface de reação e baixas temperaturas de tratamento são desejáveis, no entanto, sob ponto de vista cinético, estas condições são limitadas pela temperatura em virtude do aumento da viscosidade da escória e redução da taxa de escorificação do CaO.

Fuwa et al.⁽¹⁷⁾, Morishita et al.⁽⁵¹⁾, Kunisada et al.⁽⁵⁷⁾, adições de carbonato de sódio e/ou de fluorita elevam o coeficiente de partição de fósforo. Quando da injeção de partí-

culas de carbonato de cálcio, em presença de subreagentes oxidante, óxido de ferro ou oxigênio, entre outros, a fragmentação destas em partículas menores, expandindo a área da interface de reação conjuntamente com a agitação suplementar do banho metálico induzida pelo fluxo gasoso derivado da decomposição do carbonato, melhora sobremaneira a cinética de reação, embora encurte o tempo médio de residência das partículas na região da pluma.

Segundo Ikeda e Matsuo⁽⁵⁶⁾, o aumento da basicidade e % de óxido de ferro na escória refletiram em crescimento do coeficiente de partição de fósforo, segundo uma lei hiperbólica. Com isto, a distribuição de fósforo entre o metal e a escória cresceu gradualmente em condições de baixos valores de basicidade, sendo que para valores maiores do que a unidade, o crescimento foi rápido. Adições de Fe_2O_3 , CaF_2 ao CaO implicaram na forte redução do ponto de escorificação do CaO sólido, elevando a cinética de desfosforação. Por outro lado, esta família de escórias, segundo Bergman et al.⁽⁵⁸⁻⁶⁰⁾ constituem-se em excelentes desfosforantes, uma vez que pequenas quantidades de Fe_2O_3 provêm altos valores de atividades do óxido de ferro. No caso de injeção de CaO , a desfosforação ocorre em condições de elevadas % de FeO .

3.4.2 Efeito da taxa de escorificação do CaO sobre a desfosforação

A eficiência de desfosforação, na região da pluma, segundo Ono et al.⁽⁶¹⁾, depende fortemente da taxa de escorificação do CaO , a qual é afetada pelo oxigênio, em virtude da oxidação do Si, Fe, Mn e C, nas vizinhanças do orifício de injeção. Consoantemente com estes autores, a taxa de escorificação do CaO mostrou-se exercer maior efeito sobre a taxa de desfosforação, por esta razão foi sugerido ser importante a análise do mecanismo de dissolução do CaO na escória bem como os efeitos da composição desta última sobre a escorificação do CaO .

3.4.3 Efeito da fluorita sobre a desfosforação

Para uma desfosforação efetiva do metal líquido com misturas à base de CaO, adições de fluorita são necessárias. Kor⁽⁶²⁾ citou que o efeito benéfico da presença de fluorita na escória deve-se ao abaixamento da viscosidade e da temperatura de fusão. No entanto, Ito et al.⁽⁶³⁾, Duffy⁽⁶⁴⁾, entre muitos outros, argumentaram ainda que o efeito da fluorita sobre taxa de remoção de fósforo não se deve apenas ao aumento da fluidez da escória, mas também ao aumento da solubilidade do CaO, o que facilita a obtenção de escórias efetivamente mais básicas à temperatura de pré-tratamento.

Kor⁽⁶²⁾ ressaltava ainda que a presença de fluorita decresce a atividade do pentóxido de fósforo na escória, aumentando o coeficiente de distribuição de fósforo entre a escória e o banho metálico. Por outro lado, a presença de fluorita mostrou-se elevar a taxa de desulfuração por escórias à base de CaO. Contudo, adições excessivas de fluorita decrescem rapidamente a capacidade fosfática da escória, posto que esta não exerce nenhum efeito sobre a basicidade.

Inoue et al.⁽⁶⁵⁻⁶⁷⁾ investigaram o efeito da adição de fluorita, na faixa de 1 a 4%, em escórias $\text{MgO}_{\text{sat}} - \text{Fe}_t\text{O} - \text{SiO}_2$ sobre a distribuição de fósforo, entre 1550 a 1650°C. Nestas condições, o efeito da adição de fluorita mostrou-se praticamente idêntico ao de escórias sem fluorita. Ito et al., a partir de resultados experimentais, corrobora o fato de que a capacidade fosfática decresce com o aumento da concentração de fluorita na escória. Kitamura et al.⁽⁷⁶⁾ argumentaram que o coeficiente de transferência de massa através da camada limite do lado da escória mostrou-se crescer com o aumento da quantidade relativa de fluorita ou de fluoreto de cálcio na escória, no entanto, o aumento da basicidade pareceu não afetar significativamente a magnitude desse parâmetro, embora a energia do fluxo difusivo diminuísse.

A presença de fluorita em escórias à base de CaO, segundo Bergman et al.⁽⁵⁸⁻⁶⁰⁾, resul-

tou em aumento da capacidade em fósforo da escória.

3.4.4 Efeito da oxigênio na interface metal-escória sobre a desfosforação

De acordo com Wei et al.⁽⁶⁸⁾, o potencial de oxigênio na interface metal-escória depende intrinsecamente da relação $\text{Fe}_{3+} / (\text{Fe}_{3+} + \text{Fe}_{2+})$ na escória, de modo que o primeiro mostrou-se crescer com o crescimento do último e decrescer-se com o aumento da intensidade de agitação da agitação mecânica do banho em todos os experimentos conduzidos. O efeito adverso do aumento da intensidade de agitação é devido ao aumento da taxa de descarbonização do gusa pelo FeO da escória, consequentemente, aumento do consumo deste último, e por sua vez, decréscimo da relação $\text{Fe}_{3+} / (\text{Fe}_{3+} + \text{Fe}_{2+})$.

Mori et al.^(52,53) mostraram que a eficiência de desfosforação do gusa saturado em carbono mostrou-se aumentar-se com o aumento da concentração de FeO na escória, assim como com o aumento da concentração de haletos e decresceu-se com a elevação da temperatura do banho. A taxa de refosforação mostrou-se aumentar a medida que o teor de FeO na escória decresceu, em virtude do decréscimo do potencial de oxigênio na interface metal-escória. Estes autores apontaram que a diminuição da basicidade da escória e elevação da temperatura resultaram em aumento da taxa de refosforação e que a concentração inicial de oxigênio no metal pareceu exercer fraco efeito sobre a taxa de reação. Estes autores observaram que a transferência de oxigênio da escória para o metal mostrou-se bastante rápida, decrescendo-se com a diminuição da concentração de FeO na escória, após ter alcançado um valor máximo.

Kitamura et al.⁽⁶⁹⁾ ressaltaram que quando do emprego de óxido de ferro ou de manganês como agente oxidante, as constantes de equilíbrio efetivas de dessulfuração e de desfosforação decresceram, enquanto que a do manganês mostrou-se elevar. No entanto, o coeficiente de transferência de massa de enxofre e de fósforo na camada limite do lado da escória decresceu comparativamente no caso em que o óxido de ferro foi utilizado como agente oxidante.

3.4.5 Efeito do carbonato de sódio sobre a desfosforação

A taxa inicial de desfosforação pelo carbonato de sódio, segundo Kunisada et al.⁽⁵⁷⁾, é muito elevada quando comparada com reagente contendo Fe_2O_3 e eleva-se com o aumento daquele, uma vez que esse reagente oxida o ferro, liberando CO, na interface metal-escória, beneficiando a desfosforação. Nos processos, por adição de carbonato, acompanhado por agitação por um fluxo gasoso, a eficiência não ultrapassa a 60%, enquanto que, por injeção, este valor supera 80%. Por outro lado, Shirota et al.⁽⁷⁰⁾ mencionaram que a oxidação do carbono do gusa aumenta-se com o aumento da agitação do banho, resultando na redução rápida do Fe_tO da escória e da eficiência de desfosforação.

Hernandez et al.⁽⁵⁴⁾, Kunisada et al.⁽⁵⁷⁾ ressaltam que adições de barrilha às misturas à base de CaO incrementam a taxa de desfosforação, além de reduzir os pontos de início de fusão da escória, o que beneficia a escorificação do CaO principalmente na região do reator permanente, melhorando a fluidez da escória e aumentando a capacidade fosfática da escória de topo. Em contrapartida, adições de Na_2O resultam em maiores perdas de silício do banho metálico comparativamente a e fósforo. Em banhos com elevados teores de silício (6%), quando do emprego de escórias constituídas de $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-FeO-Na}_2\text{O}$, a temperaturas entre 1350-1400°C, as perdas de silício e de fósforo foram 80% e 40%, respectivamente, enquanto que a eficiência de dessulfuração foi cerca de 95%.

3.4.6 Efeito da intensidade de agitação do banho sobre a desfosforação

Os efeitos da agitação do banho sobre a taxa de desfosforação, segundo Wei et al.⁽⁶⁸⁾, podem ser associadas às variações do potencial de oxigênio na interface metal-escória como função da taxa de dissipação de energia. Resultados experimentais mostraram que o aumento da agitação implicou em fraco aumento da taxa de reação. Kitamura et al.⁽⁶⁹⁾ investigaram os efeitos da taxa de dissipação de energia, composição do reagente e tem-

peratura de tratamento sobre a eficiência de desfosforação por misturas contendo 33,6% de CaO, 9,3% de CaF₂ e 57,1% de Fe₂O₃. Nestes experimentos o coeficiente de transferência de massa mostrou-se variar com $\varepsilon^{1/2}$, sendo que a energia de ativação do fluxo difusivo foi de 125KJ/mol. A relação entre os valores dos coeficientes de transferência de massa no metal e na escória, k_m / k_s , não foi evidente. No entanto, afetaram fortemente a evolução de CO. De acordo com estes autores, o aumento da temperatura resultou em aumento do grau de recuperação de manganês e decréscimo na eficiência de desfosforação do gusa.

3.4.7 Efeito da temperatura de tratamento sobre a desfosforação

Condições de baixas temperaturas de tratamento conduzem a uma desfosforação bastante eficiente, segundo Reboul et al.⁽¹⁹⁾, Kunisada et al.⁽⁵⁷⁾, Ito e Sano⁽⁶³⁾, contudo, desfavorece a escorificação do CaO, prejudicando o desempenho do processo, o que pode ser beneficiado principalmente pela presença de óxidos de ferro, fluorita e barrilha na escória. No caso de escórias Na₂O-SiO₂, o efeito da temperatura sobre a desfosforação deve envolver ainda o decréscimo do teor de Na₂O em virtude do aumento da vaporização com a temperatura.

3.4.8 Efeito do silício do gusa sobre a desfosforação

Ikeda e Matsuo⁽⁵⁶⁾ argumentaram que a reação de desfosforação do gusa deverá encetar-se após o término da reação de dessiliciação e de oxidação do manganês, a qual aumenta-se com a elevação da basicidade da escória, em virtude do aumento da atividade do óxido de manganês na escória. Gusas com maiores teores iniciais de silício, segundo Morishita et al.⁽⁶¹⁾, apresentam maiores teores residuais de fósforo, sendo que a desfosforação mostrou-se encetar após o teor de silício alcançar valores inferiores a 0,02%. De acordo com estes autores, a maior parte da reação de desfosforação mostrou-se ocorrer na região do reator transitório pelas partículas de CaO dispersas no banho metálico.

3.5 Modelamentos matemáticos

3.5.1 Modelamentos matemáticos existentes na literatura

A literatura especializada apresenta uma gama crescente de modelos cinéticos, em especial para a desfosforação e dessulfuração do gusa na região do reator permanente. A seguir são abordados, em brevidade, alguns aspectos acerca dos modelos mais significativos.

O modelo matemático para descrever a cinética de dessulfuração em panelas agitadas por um fluxo gasoso, desenvolvido por Szekely e El-Kaddah⁽⁷¹⁾, embora sofisticado e elegante, parece pouco prático em virtude de sua complexidade natural. Neste modelamento são consideradas regiões trifásicas, assumidas homogêneas e os fluxos de velocidade e de momento foram assumidos constantes através do cone do jato. Para a descrição matemática, foram consideradas as equações bidimensionais de Navier-Stokes em conjunção com o modelo k- ϵ para representar a distribuição dos fluxos, a qual foi considerado ser regido pela diferença de densidade na região trifásica. A análise dos fenômenos de turbulência e fluidodinâmicos, pelo emprego de técnicas computacionais sofisticadas, mostraram que o campo de velocidades no banho metálico desempenha um papel importante no transporte de enxofre até as interfaces de reação, por convecção e similarmente, o estado turbulento afeta o transporte de enxofre no seio do metal líquido e a magnitude dos coeficientes de transferência de massa na pluma trifásica.

Ohguchi et al.⁽⁷²⁻⁷⁵⁾ propuseram um modelo cinético para as reações acopladas ocorrentes na interface metal-escória com a finalidade de investigar o efeito do silício dissolvido no metal sobre a cinética de dessulfuração e desfosforação simultâneas. Neste modelamento, assumiu-se o parâmetro de taxa fenomenológica para a evolução do CO. Dos resultados experimentais e de simulação do modelo cinético, estes autores observaram que a reação de desfosforação iniciou-se após o cessamento da reação de dessiliciação, a

qual mostrou-se vigorosa para teores iniciais de silício em torno de 0,34 a 0,13%. Após alcançar teores de silício inferiores a 0,02%, a reação de desfosforação mostrou-se ocorrer de pronto.

Similarmente, Robertson et al.⁽⁷³⁾ propuseram um modelamento matemático para a reações acopladas, contudo de forma mais genérica, considerando-se a que o processo de transferência de massa fosse controlado por transporte de múltiplos componentes através das camadas limites contíguas à interface metal-escória, com e sem a presença de fluxos gasosos, com vistas a investigar a cinética de dessulfuração e desfosforação simultâneas do gusa. Dos resultados obtidos nas simulações, os autores mostraram os efeitos dos potenciais de oxigênio e de enxofre na interface metal-escória. A intensidade de agitação da interface metal-escória causada pela evolução do CO – principalmente, devido à nucleação, crescimento e escape das bolhas na interface de reação --exerceu forte influência sobre a taxa de reação, em virtude do aumento dos coeficientes de transferência de massa.

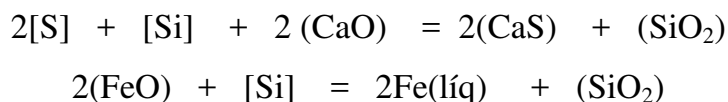
Um modelamento matemático aplicado ao processo de dessulfuração do gusa através de injeção de misturas à base de CaO foi proposto por Ohguchi et al.⁽⁷⁴⁾. Para o modelamento matemático, os autores assumiram que todas as partículas injetadas dispersaram-se no metal líquido ou ficaram totalmente acamadas na superfície das bolhas. As contribuições relativas aos reatores permanente e transitório, as quais foram estimadas como praticamente equipolentes.

Por outro lado, Mori et al.⁽⁵³⁾ propuseram um modelamento matemático para investigaram a transferência de fósforo do metal para a escória e vice-versa, em condições de temperaturas elevadas, assumindo-se que a taxa de desfosforação fosse controlada pelo transporte de fósforo do metal líquido para a escória, enquanto que, a taxa de refosforação, pelo transporte de íons de fósforo da escória para o metal.

Mori et al.⁽⁵²⁾, por sua vez, desenvolveram um modelamento matemático para a desfos-

foração do gusa com altos teores de carbono por ação de escórias constituídas de FeO-SiO₂-CaO, com e sem adição de NaCl e CaCl₂, para temperaturas entre 1310 a 1460°C. As resistências ao transporte de massa de fósforo e de ferro nas camadas limites do lado do metal e da escória foram assumidas com função da atividade do oxigênio na interface metal-escória. Os autores consideraram os efeitos da oxidação do carbono dissolvido no gusa líquido e do teor de FeO da escória de topo sob a taxa de remoção fósforo. Os efeitos da intensidade de agitação do banho pelo fluxo de CO evolvido na interface metal-escória sobre a transferência de massa neste sítio de reação foram assumidos.

Iwamasa e Fruehan⁽⁷⁶⁾, levando em consideração a estequiometria de cada reação envolvida, propuseram um modelo matemático para descrever os efeitos simultâneos do FeO na escória e do silício no metal sobre a taxa de dessulfuração. Para o modelamento, estes autores assumiram a ocorrência as seguintes reações:



Estes autores determinaram que o transporte de silício e de enxofre através do metal líquido e a transferência de FeO através da escória de topo mostraram exercer controle sobre a cinética de remoção de enxofre. Os efeitos da evolução de CO sobre as reações ocorrentes na interface metal-escória foram outrossim investigados. Resultados experimentais e de simulação do processo mostraram que o aumento da proporção relativa de FeO na escória resultou em aumento da taxa de dessiliciação e adversamente sobre a taxa de dessulfuração, em virtude do aumento do potencial de oxigênio na interface metal-escória. Por outro lado, maiores concentrações de silício no metal resultou em maiores taxas de dessulfuração, principalmente pela diminuição do potencial de oxigênio na interface metal-escória e maiores coeficientes de atividade do enxofre no metal.

Kawai et al.^(77,78) propuseram um modelo cinético simples para investigar a taxa de transferência simultânea de manganês e do oxigênio através da interface metal-escória. Estes autores observaram que a reação de oxidação do manganês dissolvido no gusa líquido por ação da escória de topo ocorreu rapidamente nos instantes iniciais da reação;

enquanto que a reação de redução do óxido de manganês na escória pelo gusa líquido mostrou-se ocorrer lentamente nos instantes iniciais da reação, em virtude da turbulência interfacial causada pela diferença da taxa de transferência de oxigênio superficial ativo.

No caso de gusas com elevados teores iniciais de enxofre é esperado que ocorra uma tendência natural de formar-se rapidamente uma carapaça sólida de CaS sobre a superfície das partículas de CaO frenando de modo significativo a reação, ainda na região da pluma. O transporte de enxofre através da camada de CaS acamada sobre cada partícula de CaO torna-se cada vez mais lento, com o progresso da reação, comparativamente com o transporte de enxofre através do banho metálico, principalmente sob condições de agitação pelo fluxo gasoso enérgico. Neste sentido, Emi et al.⁽⁷⁹⁾ propuseram um modelamento para avaliação do crescimento da camada de sólido sobre as partículas do reagente.

Yamasa e Fruehan⁽⁷⁶⁾ propuseram, recentemente, um modelo cinético para a dessulfuração considerando a resistência da camada de sólido formada sobre as partículas do reagente à base de CaO com e sem a participação de magnésio, com vistas a demonstrar os efeitos do FeO da escória e do silício dissolvido no metal líquido sobre a taxa de dessulfuração. Neste modelamento, para a região do reator transitório, estes autores assumiram a escória de topo como sendo líquida e homogênea, dispersão completas das partículas injetadas no banho e dissolução instantânea das partículas na escória de topo.:

Wei et al.⁽⁶⁸⁾ propuseram um modelamento matemático para descrever o comportamento da desfosforação de gusas com elevados teores de carbono sob atmosfera de gás inerte-oxigênio, unicamente na região do reator permanente. Os fluxos de FeO e Fe₂O₃, na interface escória-gás foram assumidos em regime de contracorrente, sendo controlados pelos potenciais de oxigênio do FeO vigentes na referida interface. Os autores investigaram os efeitos individuais da pressão parcial de oxigênio na atmosfera argônio-oxigênio, agitação mecânica do banho metálico por meio de agitação excêntrica com

rotações de 30 a 300rpm, concentrações de FeO e Fe₂O₃ da escória sobre a desfosforação foram avaliados e puderam ser explicados em termos do potencial de oxigênio na interface metal-escória.

Um modelamento matemático para descrever os efeitos da energia de agitação, temperatura e composição do reagente sobre a cinética de desfosforação do gusa, na região do reator permanente, considerando o acoplamento de reações, principalmente a descarburização, bem como investigar a influência de vários parâmetros sobre o coeficiente de transferência de massa, taxa de descarburização e a constante efetiva de equilíbrio, foi cuidadosamente proposto por Kitamura et al.⁽²⁴⁾. Dos resultados obtidos, estes autores mostraram analiticamente que o coeficiente de transferência de massa através da interface metal-escória do lado do metal mostrou intrinsecamente dependente da geometria do reator -- profundidade do banho metálico e diâmetro da panela -- taxa de dissipação de energia pelo fluxo gasoso e da temperatura de tratamento.

Kitamura et al.⁽²⁵⁾ utilizaram o programa MACSIM (Mathematical Analysis Codes for Slag-Metal Injection Metallurgy), com vistas a analisar o comportamento da desfosforação do gusa quando da injeção de reagentes sólidos, em presença de oxigênio gasoso.

As trajetórias das partículas e as estruturas de contato entre aquelas e o metal são de fundamental importância para melhorias na performance dos processos de injeção de reagentes particulados. Neste sentido, Farias e Irons⁽¹⁾ propuseram um modelamento matemático com vistas a investigar o comportamento dinâmico multifásico característicos dos processos de injeção de reagentes. Dos resultados experimentais e de simulação do modelo, estes autores ressaltaram a profundidade de penetração do jato e o comportamento gás- sólido, tanto para partículas finas como para partículas comparativamente grossas. Partículas de sólidos molháveis pelo metal líquido conseguiram dispersar neste último.

3.5.2 Modelamento proposto neste estudo

Ao contrário dos modelos supracitados, o modelamento matemático apresentado no capítulo 4, contabiliza as reações acopladas no reator permanente – interface metal-escória bem como nas interfaces metal-partícula dispersa e metal-bolha, além de explicitar as contribuições do magnésio sobre a dessulfuração do gusa, na região do reator transitório.

A contabilização das reações acopladas nas diversas interfaces envolvidas permite a previsão das condições de reversão do fósforo, enxofre e silício, principalmente, na interface metal-escória. Neste sentido, o modelo explicita as influências dos diversos parâmetros operacionais – massa e composição de escória de arraste oriunda do alto-forno, taxa de injeção, composição e dimensões das partículas do reagente, temperatura de tratamento, quantidade e composição da escória de arraste oriunda do alto-forno, fração de decomposição do material carbonatado, entre outros, sobre as contribuições relativas aos reatores permanente e transitório.

Modelos aplicados ao comportamento térmico do banho metálico durante o processo de injeção de reagentes sintéticos, decomposição do material carbonatado incorporado ao reagente e da escorificação do CaO na escória de topo bem como para o cálculo da viscosidade de escória de alto-forno e de fluxantes multicomponentes estão apresentados nos apêndices (contribuições técnicas oriundas deste trabalho).

CAPÍTULO 4: Modelamento matemático do processo de injeção de reagentes sólidos na panela

4.1 Introdução

O desempenho do processo de injeção de reagentes sintéticos, com ou sem a presença de voláteis, tais como magnésio, cálcio, entre outros, no pré-tratamento do gusa líquido depende intrinsecamente de parâmetros cinéticos, tais como:

- i) profundidade e geometria da lança de injeção ou do orifício submerso,
- ii) intensidade de agitação do banho metálico ou fluxo gasoso efetivo,
- iii) geometria do reator, distribuição granulométrica do reagente,
- iv) duração do tratamento,

bem como de parâmetros termodinâmicos, abaixo listados:

- i) quantidade e composição de gusa tratado,
- ii) quantidade e composição de escória de arraste oriunda do alto-forno,
- iii) composição de escória retida na panela oriunda de tratamentos prévios,
- iv) taxa de injeção, composição e habilidade de escorificação do reagente empregado,
- v) temperatura de tratamento,
- vi) e em especial, do potencial de oxigênio nas múltiplas interfaces de reação.

4.2 Hipóteses

As hipóteses, abaixo discriminadas, foram acolhidas para o modelamento matemático do pré-tratamento do gusa, quando da injeção de reagentes sólidos, através de lança ou por intermédio de orifício submerso no banho metálico:

- i) o reator é subdividido em três regiões distintas a saber: região da interface metal-

escória -- reator permanente -- região da interface metal-partículas dispersas e metal-bolhas -- reator transitório;

- ii) as reações químicas são controladas por transporte de massa através das camadas limites envolvidas em cada interface de reação (metal-escória de topo, metal-partícula dispersa e metal-bolha, principalmente);
- iii) A temperatura do metal líquido é dependente do tempo de tratamento e das condições operacionais.
- iv) a distribuição espacial de bolhas, na região da pluma, em virtude do balanço entre as taxas de desintegração e coalescência, é assumida estável ao longo do processo;
- v) as partículas do reagente não se aglomeram;
- vi) a distribuição espacial de partículas dispersas no banho metálico é virtualmente constante;
- vii) a equação de densidade de fluxo para o carbono será aquela que considera a evolução do CO gasoso proposta por Robertson et al.⁽⁴⁾;
- viii) Os efeitos do desgaste do revestimento refratário, principalmente, na região do reator permanente bem como intensidade de arraste de partículas finas do reagente pelo fluxo gasoso e recirculação as mesmas no banho, não foram contabilizados neste modelamento.

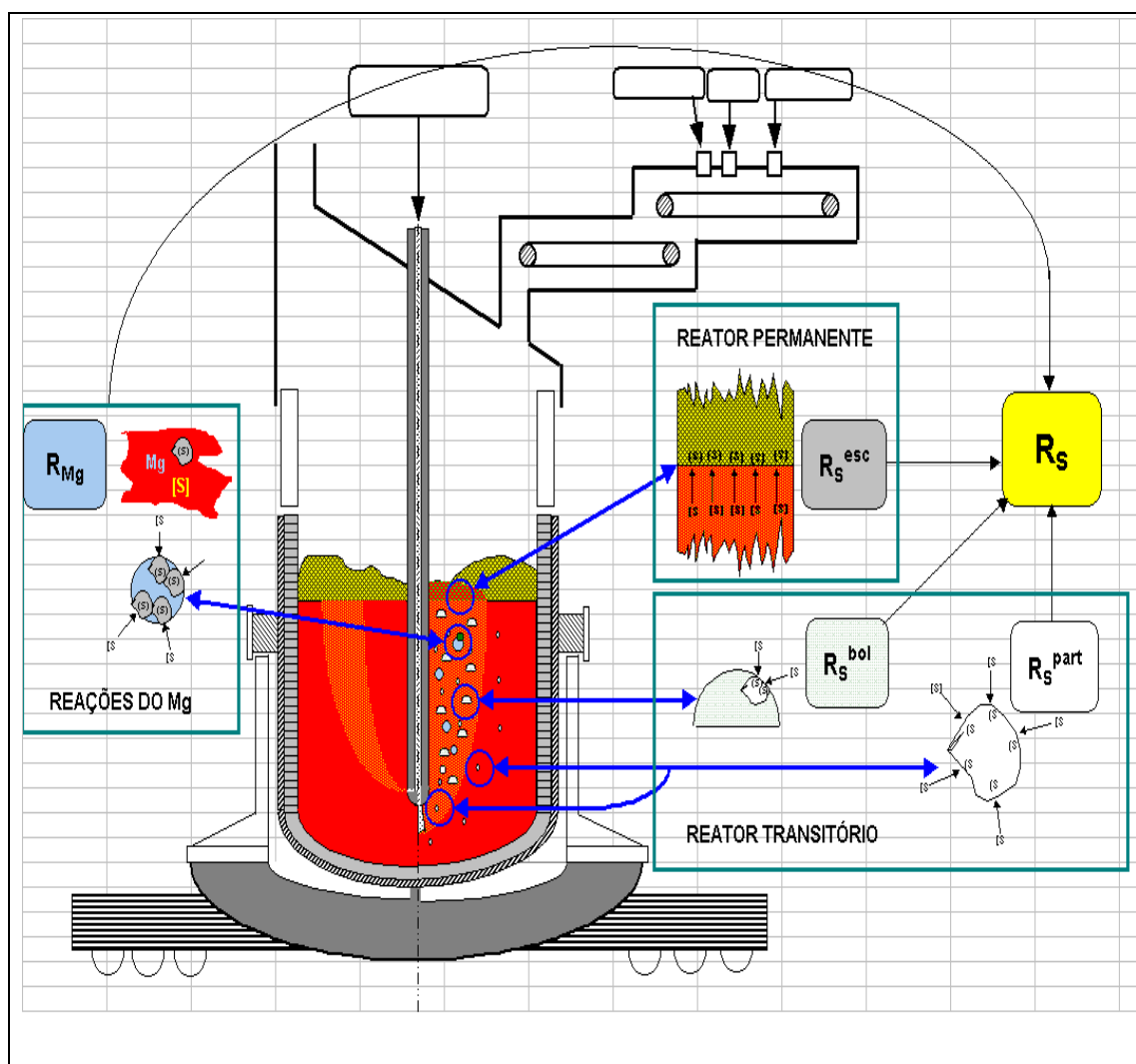


Figura 4.1 - Esquematização da dessulfuração do gusa quando da injeção de magnésio
a) equipamento b) mecanismo

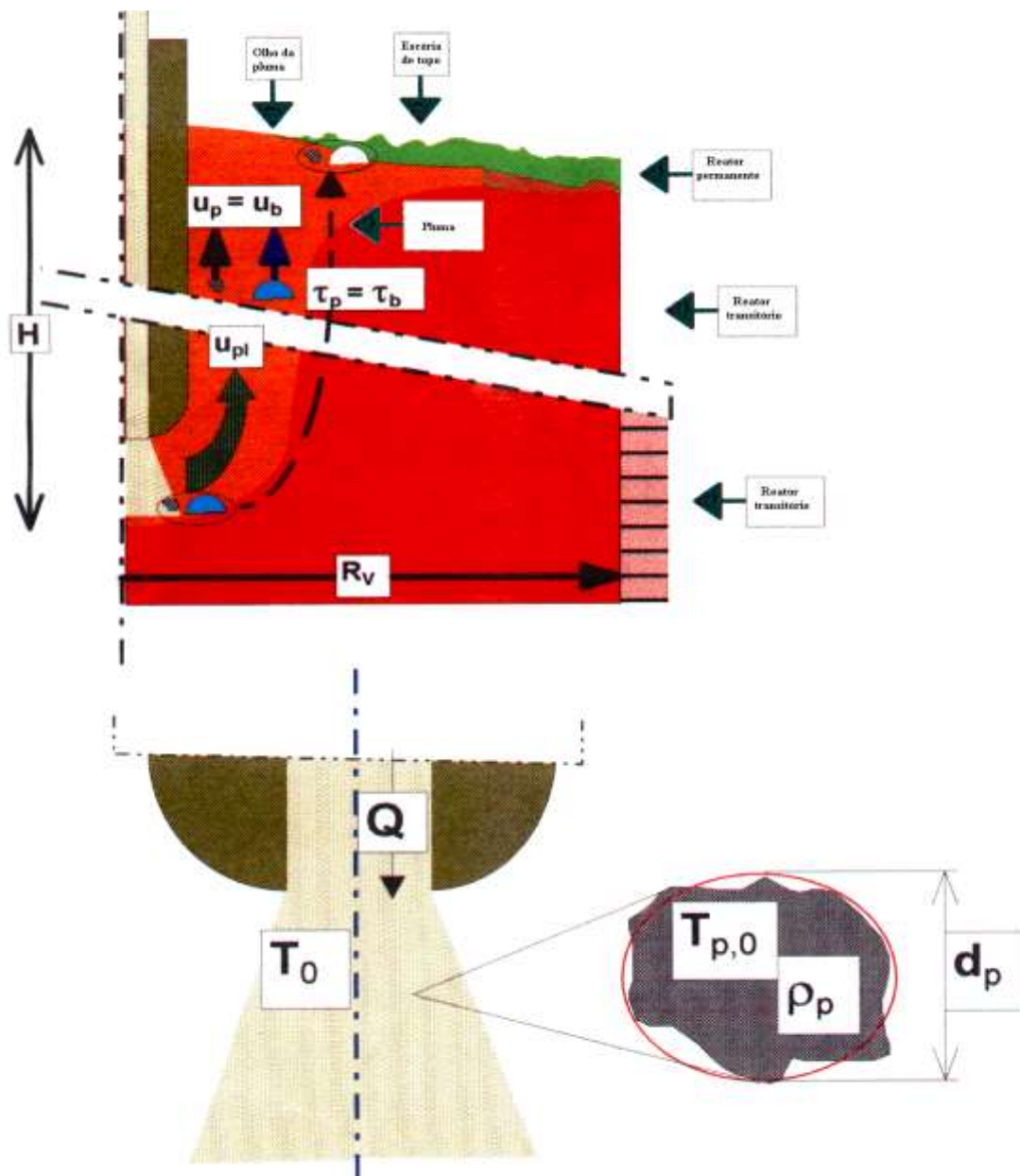


Figura 4.2 - Visualização da pluma e seus parâmetros

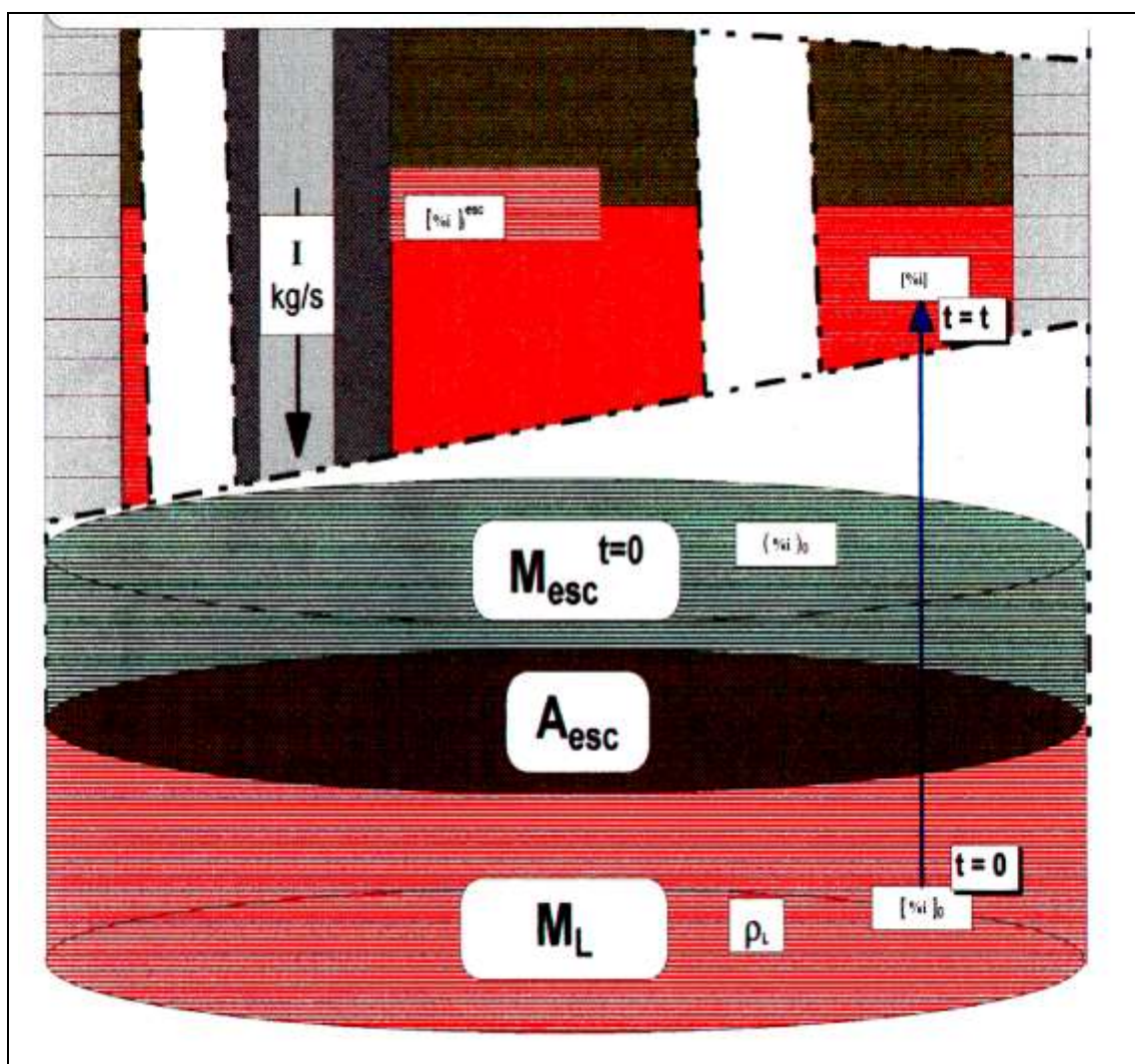


Figura 4.3- Esquematização da reação de remoção da espécie “i” na região do reator permanente (Interface metal-escória)

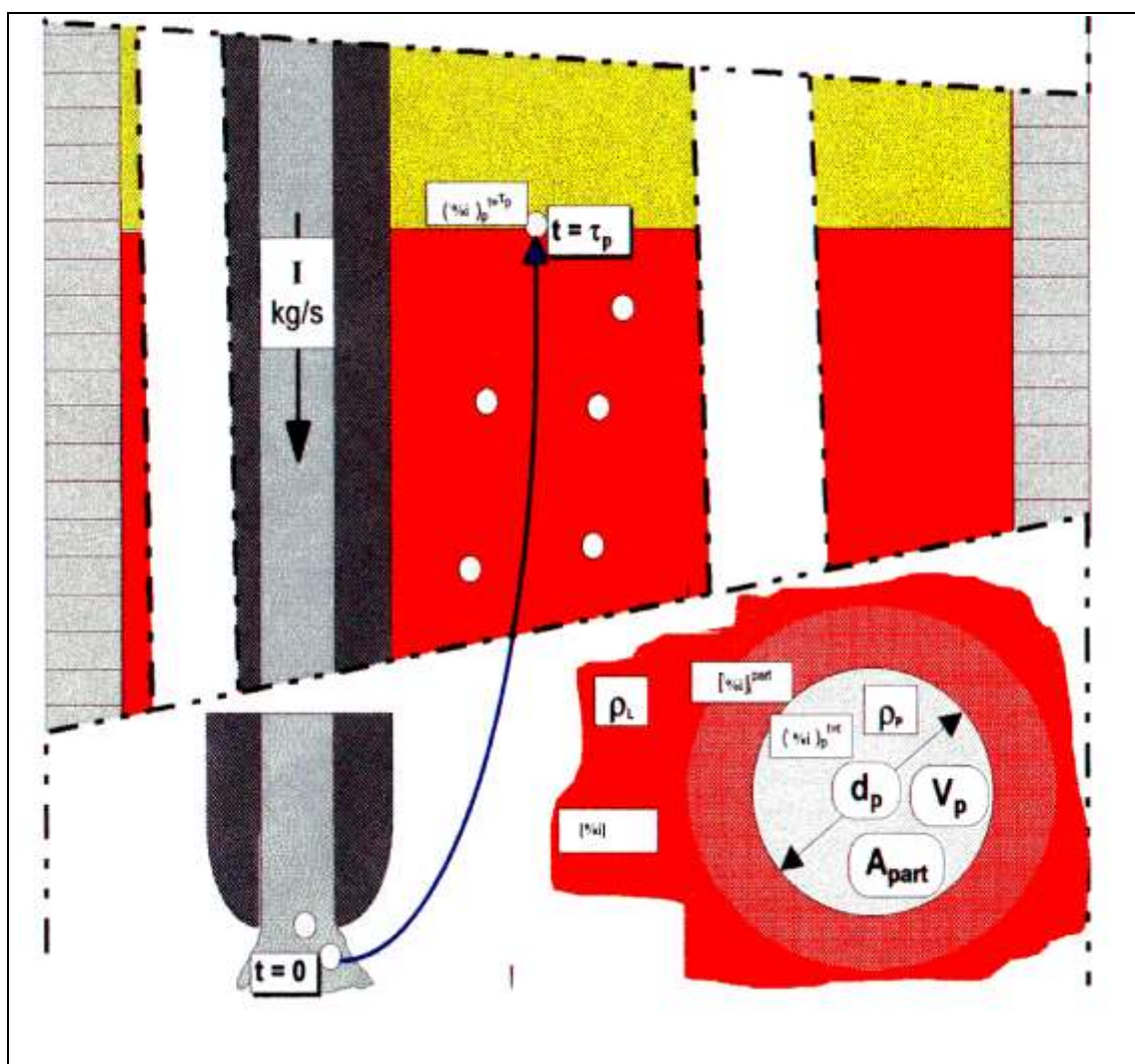


Figura 4.4 - Esquematização da reação de remoção da espécie “i” na região do reator transitório (Interface metal-partículas dispersas)

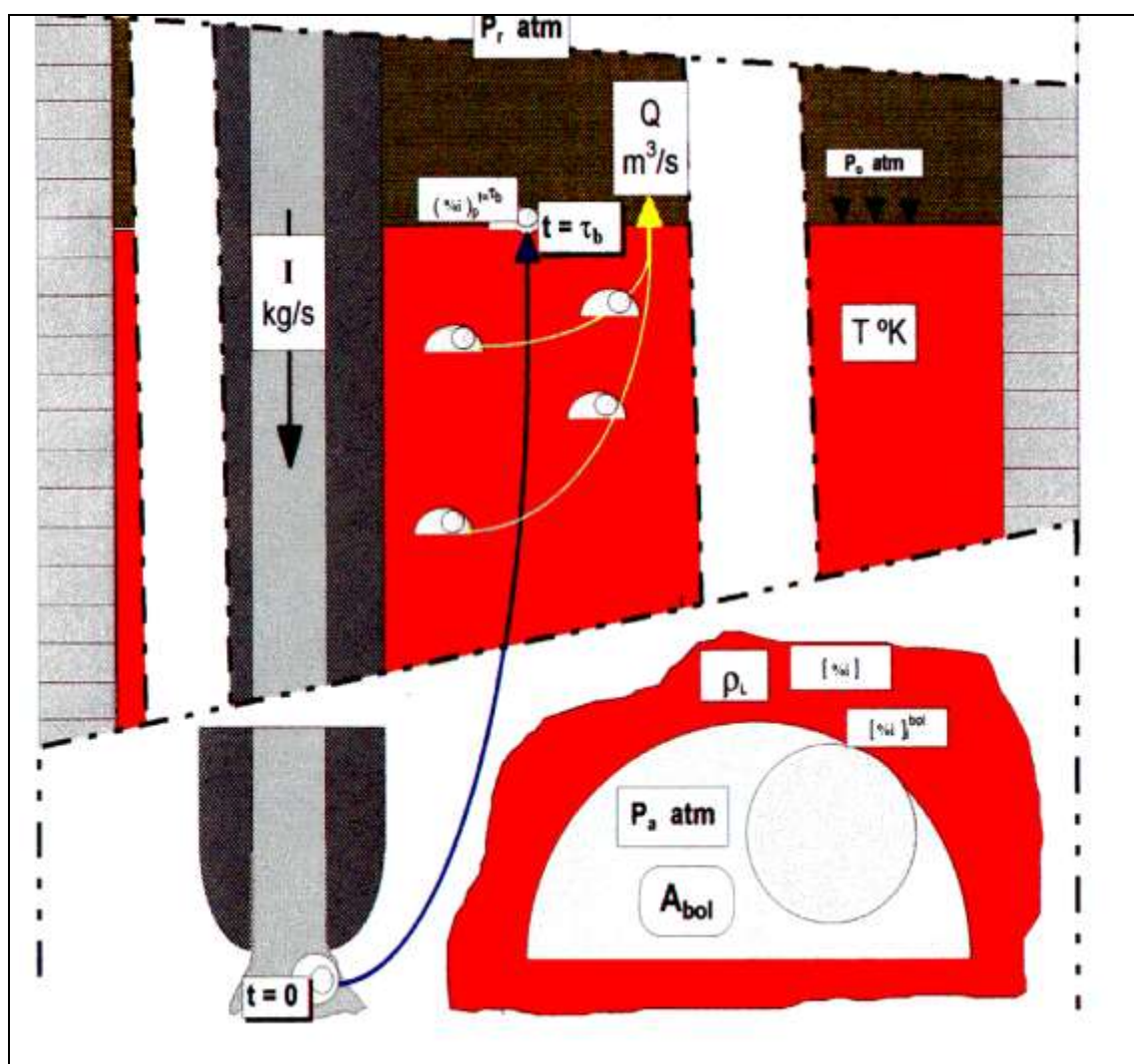


Figura 4.5 - Esquematização da reação de remoção da espécie “i” na região do reator transitório (Interface metal-partículas retidas nas bolhas)

]

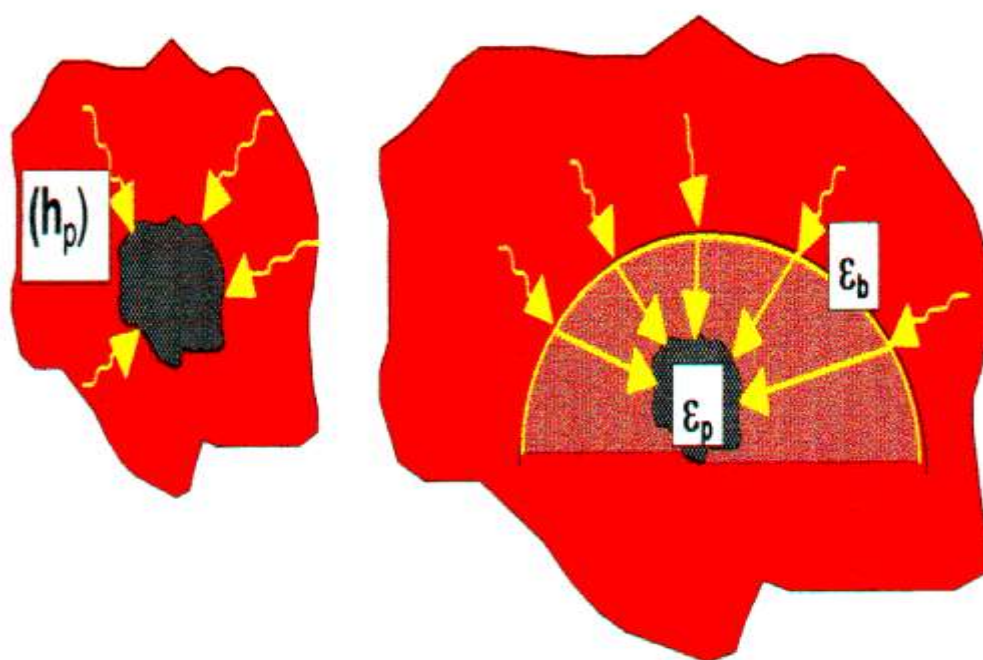


Figura 4.6 - Mecanismo de transferência de calor do metal líquido para as partículas dispersas e retidas nas bolhas

4.3 Bases do modelamento matemático global

Para cada sub-reator considerado existem n equações de densidade de fluxo para o transporte de n componentes, associadas a duas outras relativas ao enxofre e oxigênio. Conforme ressaltado por Ohguchi⁽⁵⁾ pode-se assumir que as reações químicas na interface sejam suficientemente rápidas e equilibradas em $t=t$, e que as taxas de reação sejam determinadas pelo transporte de massa nas camadas limites do lado do metal e da escória.

4.4 Reações acopladas na interface metal-escória

Da condição de eletroneutralidade ou balanço de oxigênio na interface metal-escória, encontra-se a seguinte equação para os fluxos(J_i^{esc}):

$$2 J_{Si}^{esc} + 2,5 J_P^{esc} + J_{Fe}^{esc} + J_{Mn}^{esc} + J_C^{esc} - J_S^{esc} - J_O^{esc} = 0 \quad (1)$$

4.5 Reações acopladas na interface metal-partícula dispersa

Outrossim, em virtude do balanço de oxigênio na interface metal-partícula dispersa no banho, os fluxos das espécies nesta interface de reação (J_i^p) são descritos por:

$$2 J_{Si}^p + 2,5 J_P^p + J_C^p - J_S^p - J_O^p = 0 \quad (2)$$

4.6 Reações acopladas na interface metal-bolha

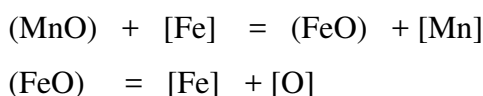
Similarmente, da condição de eletroneutralidade ou balanço de oxigênio na interface metal-bolha, os fluxos das espécies i nesta interface de reação, (J_i^b) são descritos por:

$$2 J_{Si}^b + 2,5 J_P^b + J_C^b - J_S^b - J_O^b = 0 \quad (3)$$

4.7 Evolução do FeO na escória de topo

Durante o processo de injeção, o teor de FeO da escória varia continuamente, sendo dependente da quantidade e composição inicial de escória de arraste proveniente do alto-forno, taxa, composição e tempo de injeção do reagente, temperatura de tratamento e da taxa de oxidação do metal líquido e da escória, em especial na topo da pluma. Sabe-se que a oxidação do metal líquido, na região superior da pluma, exerce forte efeitos sobre a taxa de oxidação de fósforo em virtude da oxidação do FeO da escória de topo. Geralmente, conforme apontado por Wei et al.⁽¹¹⁾, maiores pressões de oxigênio, no olho da pluma, resultam em maiores quantidades de óxido férrico, e por sua vez, maiores habilidades oxidantes da escória, o que deverá favorecer as taxa de dessiliciação e defosforação, em detrimento da taxa de dessulfuração, em especial na região do reator permanente. Segundo estes autores, se a pressão parcial de oxigênio na atmosfera é suficientemente alta, a taxa de suprimento de oxigênio excede a taxa de consumo, resultando em aumento da concentração de FeO da escória com o tempo.

A distribuição do Mn entre o metal líquido e a escória depende do teor de FeO na escória, aumentando o potencial de oxigênio no metal líquido com o progresso da reação de oxidação, conforme ilustrado pelas reações abaixo:



Para este modelamento parcial, as seguintes hipóteses serão ainda assumidas:

- i) Na região do olho da pluma, o oxigênio do ar é transferido para a interface escória-ar, propiciando a ocorrência da seguinte reação de oxidação:

$$(\text{FeO}) + 1/4\text{O}_2 = (\text{FeO}_{1.5})$$
- ii) Transferência do $\text{FeO}_{1.5}$ da interface escória-ar para o seio da escória de topo.
- iii) Os fluxos de FeO e $\text{FeO}_{1.5}$, ocorrem em regime estacionário, tal que:

$$J_{\text{FeO}} = -J_{\text{FeO}_{1.5}}$$

- iv) Na interface metal-escória ocorrem as seguintes reações:





O fluxo de FeO da escória para a interface escória-gás, $J_{\text{FeO}}^{\text{eg}}$, é dado por⁽¹⁰⁾:

$$J_{\text{FeO}}^{\text{eg}} = \frac{k_{\text{FeO}}^{\text{esc}} \rho_{\text{esc}}}{100 M_{\text{FeO}}} [(\% \text{FeO}) - (\% \text{FeO})^{\text{eg}}] \quad \text{kmol/s} \quad (4)$$

esde que a taxa e o mecanismo de oxidação do FeO na interface escória-gás sejam desconhecidos, conforme sugerido por Wei et al.⁽¹¹⁾, o fluxo de FeO da escória para a interface escória-gás, $J_{\text{FeO}}^{\text{sg}}$, pode ser estimado pela seguinte equação empírica:

$$J_{\text{FeO}_{1,5}}^{\text{sg}} = \alpha (\% \text{FeO})^{\text{eg} 2} \sqrt{P_{\text{O}_2}^2} \quad \text{kmol/s} \quad (5)$$

Aqui, α , representa a constante aparente de velocidade para reação química de oxidação do óxido ferro a óxido férrico na interface metal-gás.

O fluxo de $\text{FeO}_{1,5}$ na interface escória-gás pode ser expresso pela seguinte equação⁽¹⁰⁾:

$$J_{\text{FeO}_{1,5}}^{\text{eg}} = \frac{k_{\text{FeO}_{1,5}}^{\text{eg}} \rho_{\text{esc}}}{100 M_{\text{FeO}_{1,5}}} [(\% \text{FeO}_{1,5})^{\text{eg}} - (\% \text{FeO}_{1,5})] \quad \text{kmol/s} \quad (6)$$

Considerando-se, condições de regime permanente na interface escória-atmosfera, pode-se estabelecer que:

$$- J_{\text{FeO}_{1,5}}^{\text{eg}} = j_{\text{FeO}}^{\text{eg}} \quad (7)$$

As trocas de FeO e $\text{FeO}_{1,5}$ entre a escória de topo e o banho metálico podem ser descritas pela seguinte equação:

$$J_{\text{FeO}}^{\text{em}} = \frac{k_{\text{FeO}}^{\text{em}} \rho_{\text{esc}}}{100 M_{\text{FeO}}} [(\% \text{FeO}) - (\% \text{FeO})_i] \quad \text{kmol/s} \quad (8)$$

e,

$$J_{\text{FeO}_{1,5}}^{\text{em}} = \frac{k_{\text{FeO}_{1,5}}^{\text{em}} \rho_{\text{esc}}}{100 M_{\text{FeO}}} [(\% \text{FeO}_{1,5}) - (\% \text{FeO}_{1,5})_i] \quad \text{kmol/s} \quad (9)$$

Conforme apontado por Kawai et al.⁽⁸⁾, a distribuição de oxigênio entre a escória de topo e o metal líquido pode ser definido como:

$$L_O = \frac{(\%FeO)_i}{[\%O]_i} \quad (10)$$

Do balanço de massa, tem-se que a composição temporal da escória de topo em FeO acumulado é

$$(\%FeO) \approx \frac{M_{esc}^{t=0} M_L (\%FeO)_{t=0} + I_{efet} (\%FeO)_{pó} t}{M_{esc}^{t=0} M_L + I_{efet} t} 100 \quad (11)$$

A massa efetiva de reagente injetado acumulada na região do reator permanente é

$$I_{efet} = I \left(1 - \frac{\%vol}{100} \right) \quad (12)$$

Assumindo-se condições de regime permanente, pode-se escrever que:

$$J_{Fe}^{per} = J_{FeO} + 1,5 J_{FeO_{1,5}} \quad (13)$$

4.8 Evolução do MnO na região do reator permanente

O fluxo de Mn entre a escória de topo e o metal líquido é

$$J_{Mn}^{per} = - \frac{k_{Mn} \rho_L}{100 M_{Mn}} [[\%Mn] - [\%Mn]_i] \quad kmol/s \quad (14)$$

Desde que as escórias de topo sejam constituídas majoritariamente de óxidos, de acordo com Kawai e Mori⁽⁸⁾, o coeficiente de partição de manganês entre o metal líquido e a escória de topo pode ser definido como sendo:

$$L_{Mn}^{esc} = \frac{(\%MnO)}{[\%Mn]} \approx \frac{(\%MnO)_i}{[\%Mn]_i} \quad (15)$$

Por isso,

$$J_{Mn}^{per} = - \frac{k_{Mn}^{esc} \rho_L}{100 M_{Mn}} [[\%Mn] - \frac{(\%MnO)}{L_{Mn}^{esc}}] \quad kmol/s \quad (16)$$

Por outro lado, além da temperatura, massa e composição temporais do gusa líquido e da escória de topo, o coeficiente de partição de Mn entre o metal líquido e a escória, em especial, depende do teor de FeO na escória, tal que:

$$[Mn] + (FeO) = (MnO) + [Fe]$$

tal que,

$$L_{Mn}^{per} = \alpha \frac{(\%FeO)}{[\%Fe]} = \alpha (\%FeO) \quad (17)$$

Do balanço de massa, considerando-se condições de regime permanente, têm-se que:

$$(\%MnO) = \frac{M_{esc}^{t=0} M_L (\%MnO)_{t=0} + I_{efet} (\%MnO)_{pó} t}{M_{esc}^{t=0} M_L + I_{efet} t} 100 \quad (18)$$

4.9 Evolução do CO

A taxa de descarburização do gusa líquido bem como os teores de óxidos férrico e ferroso na escória de topo dependem intrinsecamente da taxa de evolução efetiva do CO. Robertson et al.⁽³⁾ sugeriram que o fluxo efetivo de carbono é proporcional a razão de supersaturação na interface, de modo que:

$$J_C = - \frac{M_L}{100 M_C} \frac{d[\%C]}{dt} = \frac{k_C \rho_L}{100 M_C} ([\%C] - [\%C]_i) = G_{CO} \left(\frac{P_{CO}^*}{P_a} - 1 \right) \quad (19)$$

onde, G_{CO} representa a taxa fenomenológica da evolução de CO, não somente na interface metal-escória, mas também na superfície do cadinho, superfícies das partículas do material injetado dispersas no seio do metal bem como na superfície do trem de bolhas que trafegam pelo reator transitório. Segundo Ohguchi^(4,5), o valor deste parâmetro pode ser estimado pela comparação da simulação da descarburização ou o consumo de óxido com os resultados experimentais. Para escória com baixos teores de silício, o valor da taxa fenomenológica foi estimado em $0,3 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$. Conforme apontado por este autor, menores valores deste parâmetro resultaram em maiores desempenhos de desfosforação. No entanto, menores valores desse parâmetro fenomenológico implicaram em menores teores de FeO na escória, redundando em maiores habilidades de reversão de fósforo. Por outro lado, maiores valores do parâmetro da taxa fenomenológica de evolução do CO propiciaram o aumento da taxa de dessulfuração em virtude da minimização do potencial de oxigênio na interface de reação.

A pressão de supersaturação do CO depende das concentrações interfaciais de carbono e de oxigênio, conforme explicitado pela equação:

$$P_{CO}^* = [\%C]^* f_C K_T f_O [\%O]^* \quad (20)$$

Para gusas com baixos teores de silício, de acordo com Ohguchi⁽⁵⁾, a pressão de supersaturação mostrou-se um valor máximo de 50atm, em especial para baixos potenciais de oxigênio. De acordo com Kawai e Mori⁽⁹⁾, a constante de equilíbrio da reação de decarburização é dada por:

$$\log K_T = \frac{1160}{T} + 2,003 \quad (21)$$

4.10 Evolução do silício, enxofre e fósforo do gusa.

Nesta etapa do modelamento matemático, por simplicidade, o componente a ser removido do banho metálico -- silício, enxofre e fósforo -- quando da injeção do reagentes sólido, será denominado genericamente de ‘i’. Apenas, a reação de dessulfuração do gusa líquido pelo magnésio disporá de um tratamento evidenciado, em virtude da inviabilidade de generalização. As contribuições relativas à escória de topo, partículas dispersas e retidas nas bolhas, são levadas em conta.

4.10.1 Bases desta etapa do modelamento matemático

A taxa global de remoção da espécie “i” do banho metálico, quando da injeção de reagentes, corresponde à soma das contribuições relativas aos reatores permanente (metal - escória de topo) e transitório (partículas dispersas no banho e partículas acomodadas nas bolhas), de modo que,

$$R_i = R_i^{per} + R_i^p + R_i^b \quad (22)$$

4.10.2 Região do reator permanente

A taxa de remoção da espécie “i” do gusa líquido, na região do reator permanente, isto é, pela interação metal-escória, é descrita por:

$$R_i^{per} = \frac{k_i^{esc} A_{esc} \rho_L}{100 M_i} ([\%i] - [\%i]_i) \quad kmol/s \quad (23)$$

Posto que o coeficiente de partição de espécie “i” entre o gusa e a escória de topo pode ser definido como sendo:

$$L_i^{esc} = \frac{(\%i)_{eq}}{[\%i]_{eq}} \approx \frac{(\%i)_i}{[\%i]_i} \quad (24)$$

Deste modo que,

$$R_i^{per} = \frac{k_i^{esc} A_{esc} \rho_L}{100 M_i} ([\%i] - \frac{(\%i)_i}{L_i^{esc}}) \quad kmol/s \quad (25)$$

Considerando-se que, a taxa efetiva do reagente injetado que comporá a escória de topo, ao longo do tratamento, seja expressa por:

$$I_{efet} = I [1 - \frac{\%vol}{100}] \quad (26)$$

Do balanço de massa de espécie “i” entre o gusa e a escória de topo, resulta que:

$$M_L ([\%i]_o - [\%i]) + M_L M_{esc}^{t=0} (\%i)_o + I (\%i)_{po} t = (M_L M_{esc}^{t=0} + I_{efet} t) (\%i)_{t=t} \quad (27)$$

No caso do enxofre e do fósforo, via de regra, $(\%i)_{po}$ é nulo.

Portanto,

$$R_i^{per} = \frac{k_i^{esc} A_{esc} \rho_L}{100 M_i} ([\%i] - \frac{M_L ([\%i]_o - [\%i]) + M_L M_{esc}^{t=0} (\%i)_o + I (\%i)_{po} t}{L_i^{esc} (M_L M_{esc}^{t=0} + I_{efet} t)}) \quad (28)$$

Definindo-se, por comodidade, o parâmetro termodinâmico característico da escória de topo como sendo:

$$\lambda_i^{esc} = \frac{L_i^{esc} (M_L M_{esc}^{t=0} + I_{efet} t)}{M_L} = L_i^{esc} [\frac{M_{esc}^{t=0}}{1000} + \frac{I_{efet} t}{1000 M_L}] \quad (29)$$

resulta que,

$$\frac{(\%i)_{t=t}^{esc}}{L_i^{esc}} = \frac{[\%i]_o - [\%i] + \frac{M_{esc}^{t=0} (\%i)_{esc}^{t=0}}{1000} + \frac{I (\%i)_{po} t}{1000 M_L}}{\lambda_i^{esc}} \quad (30)$$

Deste modo, a taxa de remoção de espécie “i” do gusa por ação da escória de topo é

expressa por:

$$R_i^{per} = \frac{k_i^{esc} A_{esc} \rho_L}{100 M_i} \left[1 + \frac{1}{\lambda_i^{esc}} \right] [\%i] - \frac{k_i^{esc} A_{esc} \rho_L}{100 M_i} \left[\frac{[\%i]_o + \frac{M_{esc}^{t=0} (\%i)_{esc}^{t=0}}{1000} + \frac{I (\%i)_{p0} t}{1000 M_L}}{\lambda_i^{esc}} \right] \quad (31)$$

Denominando, neste interim, *grau de perturbação do reator permanente sobre a taxa de remoção da espécie “i”*, o qual retrata os efeitos das concentrações iniciais de espécie “i” no gusa e da escória de arraste provinda do alto-forno, da quantidade deste última sobre a taxa de remoção da espécie i, bem como das características da carga sólida injetada, tal que,

$$\delta_i^{esc} = \frac{k_i^{esc} A_{esc} \rho_L}{100 M_i} \left[\frac{[\%i]_o + \frac{M_{esc}^{t=0} (\%i)_{esc}^{t=0}}{1000} + \frac{I (\%i)_{p0}}{1000 M_L}}{\lambda_i^{esc}} \right] \quad (32)$$

resulta que,

$$R_i^{per} = \frac{k_i^{esc} A_{esc} \rho_L}{100 M_i} \left[1 + \frac{1}{\lambda_i^{esc}} \right] [\%i] - \delta_i^{esc} \quad (33)$$

A equação da densidade de fluxo de a espécie i através da interface metal-escória, por sua vez, é descrito por:

$$J_i^{per} = \frac{R_i^{per}}{A_{esc}} \quad (34)$$

4.10.3 Partículas dispersas no metal líquido

A taxa instantânea de remoção da espécie “i” do gusa em virtude de cada partícula dispersa no metal líquido é dada por:

$$\frac{k_i^p A_p^{tot} \rho_L}{100 M_i} ([\%i] - [\%i]_i^p) \quad (35)$$

Considerando-se que a concentração média de espécie “i” em cada partícula no momento em que ela abandona o banho e se incorpora a escória de topo seja expressa por:

$$(\%i)_p^{t-\tau_p} = L_i^p [\%i] [1 - \exp - (\frac{6 k_i^p \rho_L \tau_p}{L_i^p d_p \rho_p})] \quad (36)$$

e, desde que, o número de partículas dispersas no metal seja,

$$N_p = \frac{I_{efet} \tau_p (1 - f)}{\rho_p V_p} \quad (37)$$

e que a massa de espécie “i” absorvido pelas partículas dispersas no metal é dada por:

$$m_i^p = \frac{N_p V_p \rho_p (\%i)_p^{t-\tau_p}}{100 M_i} \quad (38)$$

Desde que a taxa média de remoção da espécie “i” do gusa possa ser estimada por:

$$R_i^{part} = \frac{m_i^p}{\tau_p} = \frac{I_{efet} (1 - f) (\%i)_p^{t-\tau_p}}{100 M_i} \quad (39)$$

para $t \leq \tau_p$, resulta que

$$R_i^{part} = \frac{m_i^p}{\tau_p} = \frac{I_{efet} (1 - f)}{100 M_i} [1 - \exp - (\frac{6 k_i^p \rho_L \tau_p}{L_i^p d_p \rho_p}) [\%i]] \quad (40)$$

A equação precedente é válida, quando se admite que o fluxo difusivo de espécie “i” através da camada limite do lado do metal adjacente à interface metal - partícula controla a taxa da reação.

Por outro lado, para as condições em que a reação de dessulfuração, no reator transitório, seja controlada pelo fluxo difusivo de espécie “i” através da camada de sólido formado sobre as partículas de CaO dispersas, a taxa de reação será estimada como se segue. Através das informações obtidas por difração de raios-x em partículas de CaO, com dimensões entre 20 a 60 mesh, Mitsuo et al. ⁽¹⁵⁾ observaram que, além da presença de camada de CaS, podem ocorrer a formação de camadas finas de $2CaO.SiO_2$, $3CaO.SiO_2$, $12CaO.7Al_2O_3$, $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ e $2CaO.Fe_2O_3.2CaO.SiO_2$, sobre a superfície das primeiras.

De acordo com Emi e Iida⁽¹⁰⁾, a espessura da camada de sólido formada sobre a partícu-

la de CaO pode ser estimada por:

$$\epsilon_{sól} = \frac{1}{100} \sqrt{\frac{2 L_i^p D_i^{sól} \tau_p C_i}{\rho_{sól}}} \quad (m) \quad (41)$$

onde C_i representa a concentração de espécie “i” do gusa por kg/m^3

Assumindo-se que a camada de sólido sobre cada partícula de CaO dispersa no metal líquido, durante o tempo de residência τ_p , seja suficientemente fina, tal que a sua massa possa ser determinada por:

$$m_{sól}^{part} = \frac{\pi d_{32}^2 \epsilon_{sól} \rho_{sól}}{4} \quad (42)$$

Então, a quantidade em moles de espécie “i” removido do gusa pelo trem de partículas dispersas pode ser expressa por:

$$m_{sól}^{tot} = \frac{\pi d_{32}^2}{4 M_{sól}} \epsilon_{sól} \rho_{sól} N_p \quad (43)$$

onde, $M_{sól}$ representa a massa molecular do sólido formado sobre as partículas de CaO.

O número de partículas dispersas no metal líquido é dado por:

$$N_p = \frac{6 I_{CaO} \tau_p (1 - f)}{\pi \rho_{CaO} d_{32}^3} \quad (44)$$

Assumindo-se que a taxa de remoção da espécie “i” do gusa pelas partículas dispersas possa ser descrita como sendo:

$$R_i^{part} = \frac{m_{sól}^{tot}}{\tau_p} \quad (45)$$

obtem-se,

$$R_i^{part} = \frac{\pi d_{32}^2 \epsilon_{sól} \rho_{sól} N_p}{4 \tau_p} \quad (46)$$

ou,

$$R_i^{part} = \frac{3 I_{CaO} (1 - f) \epsilon_{sól} \rho_{sól}}{2 \rho_{CaO} d_{32}} \quad (47)$$

A equação da densidade de fluxo da espécie i (enxofre, silício, fósforo) através da interface metal-partícula dispersa é dada por:

$$J_i^p = \frac{R_i^{par}}{A_p^{tot}} \quad (48)$$

4.10.4 Partículas alojadas na interface bolha -banho

De modo semelhante, a taxa instantânea de remoção da espécie “i” do banho metálico, relativa às partículas alojadas em cada bolha em particular é dada por

$$\frac{k_i^b A_{bol} \rho_L}{100 M_i} ([\%i] - [\%i]_i^b) \quad (49)$$

Desde que a concentração de espécie “i” removido pelas partículas retidas nas bolhas, no momento em que cada partícula abandona o metal líquido e se incorpora à escória de topo seja expressa por:

$$(\%i)_p^{t=\tau_b} = L_i^b [\%i] (1 - \exp (- \frac{2,38 k_i^b \rho_L Q T P_o \tau_b}{273 P_r d_b I f L_i^b})) \quad (50)$$

Logo, a massa de espécie “i” removido do gusa pelas partículas residentes na superfície das bolhas é dada por :

$$m_i^{bol} = \frac{I_{efet} f \tau_b (\%i)_p^{t=\tau_b}}{100 M_i} \quad (51)$$

Desde que a taxa média de remoção de espécie “i” do gusa, durante o processo de injeção de reagente sólidos, possa ser expressa por:

$$R_i^{bol} = \frac{m_i^b}{\tau_b} = \frac{I_{efet} f (\%i)_p^{t=\tau_b}}{100 M_i} \quad (52)$$

resulta que,

$$R_i^{bol} = \frac{I_{efet} f L_i^b [\%i]}{100 M_i} (1 - \exp (- \frac{2,38 k_i^b \rho_L Q T P_o \tau_b}{273 P_r d_b I_{efet} f L_i^b})) \quad (53)$$

A equação de densidade de fluxo da espécie “i” através da interface metal-bolhas é dada por:

$$J_i^b = \frac{R_i^b}{A_b^{tot}} \quad (54)$$

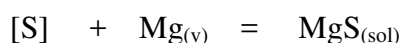
4.10.5 Taxa de dessulfuração o gusa pelo magnésio

A contribuição global do magnésio injetado sobre a dessulfuração do gusa é equacionada em termos de duas parcelas distintas: dessulfuração dentro do banho em virtude do magnésio dissolvido e dessulfuração na interface bolha-metal. De modo que,

$$R_S^{Mg} = R_S^{dis} + R_S^{bol} \quad (55)$$

Estas contribuições do magnésio sobre a reação de dessulfuração devem ser contabilizadas às contribuições relativas a outros componentes dessulfurantes do reagente.

A contribuição devida à reação na interface metal-bolha pode ser avaliada assumindo que o enxofre difunde-se do seio do banho para a interface bolha-metal e reage com o magnésio gasoso segundo a seguinte reação:



Supondo-se haja equilíbrio local na interface bolha-metal, não-acumulação do produto de reação e, que o gradiente de enxofre na camada limite seja a força motriz para o fluxo de enxofre do seio do banho para a interface -- regime estacionário -- resulta que:

$$R_S^{bol} = \frac{6 Q_i T \tau_b k_s^b \rho_L}{273 100 M_x d_b} ([\%S] - [\%S]_i^{eq}) \quad kmoles \ deS / s \quad (56)$$

De modo análogo, se considera a concentração de magnésio no banho ser ditada pela seguinte reação química:



enquanto que a interface bolha-metal poderia ser assumida como saturada em magnésio de acordo com a:

$$Mg_{(v)} = [Mg]$$

o que permite definir um gradiente de concentração de magnésio. Este seria a força motriz responsável pelo fluxo de magnésio das bolhas para o seio do metal. No entanto, somente uma fração deste fluxo participa efetivamente da reação de dessulfuração, de

modo que a contribuição para o processo global pode ser escrita como sendo:

$$R_S^{dis} = \frac{6 Q_t T \tau_b k_{Mg} \rho_L}{273 100 M_{Mg} d_b} ([\%Mg]_i^{sat} - [\%Mg]_{eq}) \Omega_{Mg} \text{ kmoles de S /s} \quad (57)$$

onde W_{Mg} representa a fração do fluxo de magnésio que participa efetivamente da des-sulfuração.

O produto de solubilidade do magnésio no banho, segundo Voronova⁽¹⁶⁾, é estimado pela seguinte equação empírica:

$$[\%Mg] \times [\%S] = 1,4 \times 10^{-4} - 0,86 \times [1400 - T (^{\circ}C) \times 10^{-6}] \quad (58)$$

4.11 Evolução global de oxigênio metal líquido

O fluxo total de oxigênio através da interface metal-escória pode ser descrito como sendo:

$$J_O^{per} = - \frac{M_L d[\%O]}{100 M_O dt} = \frac{k_O \rho_L}{100 M_O} ([\%O] - [\%O]_i) \quad (59)$$

4.12 Eficiência global

A eficiência global de remoção da espécie “i” do gusa é definida como sendo:

$$E_i = \frac{[\%i]_o - [\%i]}{[\%i]_o} \times 100 \quad (60)$$

4.13 Determinação dos parâmetros cinéticos

A seguir, são propostos critérios e alternativas para a determinação dos parâmetros cinéticos envolvidos no modelamento matemático, discorrido *a anteriori*.

4.13.1 Coeficiente de transferência de massa através da interface metal-escória

O coeficiente global de transferência de massa de espécie “i” através da interface metal-escória pode ser expresso por:

$$\frac{1}{k_i^{per}} = \frac{1}{k_i^m} + \frac{1}{L_i^{esc} k_i^{esc}} \quad (61)$$

Kitamura et al.⁽¹²⁾, a partir de dados experimentais, com vistas a investigar os efeitos da composição da escória sobre o coeficiente de transferência de massa e sobre a evolução do CO, sobre ressaltam que a relação k_i^m / k_i^{esc} mostrou-se virtualmente não depender da composição da escória, condições de agitação do banho pelo fluxo gasoso e nem da temperatura de tratamento, tal que:

$$\frac{k_i^m}{k_i^{esc}} = 5 \text{ a } 10 \quad (62)$$

No entanto, os efeitos da vazão do gás inerte, temperatura e composição do fluxante sobre a razão entre os coeficientes de transferência de massa através das camadas limites do lado do metal e da escória, conforme relatado pela equação 66, segundo Kitamura et al.[12], ainda não ficaram completamente claros. Mori et al.^(6,17) sugeriram que esta relação entre os valores dos coeficientes de transferência através das camadas limites adjacentes à interface metal-escória fosse 10.

De acordo com o postulado pelo modelo da renovação superficial ou teoria da penetração desenvolvida por Higbie(18,24), o coeficiente de transferência e massa na interface metal-escória, em razão da passagem do fluxo gasoso, pode ser expresso por:

$$K_i = 2 \sqrt{\frac{D_i}{\pi t_e}} \quad (63)$$

De acordo com Szekely e Themelis⁽¹⁸⁾, o tempo de contato da bolha, t_e , pode ser tomado como sendo:

$$t_e = \frac{d_b}{u_b} \quad (64)$$

Os efeitos da agitação gerada pelo gás carreador, bem como dos gases eventualmente

liberados, pela decomposição do reagente devem ser considerados na determinação deste coeficiente, conforme a equação seguinte⁽¹⁹⁾:

$$k_i^m = \beta_i \sqrt{\frac{D_i Q}{A_{esc}}} \quad (65)$$

β_s é determinado experimentalmente em função da geometria e dimensões do reator, vazão efetiva do gás na pluma, profundidade de injeção e temperatura de tratamento. Para painéis industriais, Riboud e Vasse⁽¹⁹⁾ reportaram que o valor deste parâmetro é $500\text{m}^{-0,5}$. Para carro-torpedos, o valor deste coeficiente deverá ser determinado de acordo com a geometria deste reator, em particular.

A vazão volúmica real de gás que atravessa a interface metal-escória é estimada a partir da vazão do gás injetada, medida em condições normais, tal que:

$$Q = Q_t \frac{T}{273} \frac{P_o}{P} \quad (66)$$

Diante do fato de que, os parâmetros operacionais exercem influência sobre a magnitude do coeficiente de transferência de massa, Kitamura et al.⁽¹²⁾ propuseram a seguinte equação empírica para o seu cálculo:

$$k_i^m = 10^{(1,98 + 0,5 \log[\frac{\epsilon H^2}{d_{pan}}] - \frac{653,65}{T})} \frac{cm}{s} \quad (67)$$

onde, ϵ (m^2/s^2), representa a densidade de energia efetiva ou a taxa de dissipação de energia induzida pelo gás injetado, bem como pelos gases liberados e gerados durante a decomposição do reagente e, mesmo por outras reações químicas, sendo estimada pela equação:

$$\epsilon = \frac{g H Q}{V_L} \quad (68)$$

Por outro lado, o coeficiente de transferência de massa através da interface metal-escória --- a qual contabiliza os efeitos do emulsionamento metal-escória bem como os efeitos da quantidade de escória de topo e das dimensões da panela --- pode ser ainda estimado pela equação sugerida por Abel et al.⁽²⁰⁾, tal que:

$$k_i^{esc} = \frac{76,2 \epsilon^{1,07} \rho_L^{1,06} V_{esc} H_{esc}^{1-t} D_i}{A_{esc}^{efet} Q^{0,19} (\rho_L - \rho_{esc}) \sigma_{metal-escória} (1 - \Phi)} \quad (69)$$

onde, Φ , de acordo com Sahai e Guthrie⁽²¹⁾, representa o gás hold-up sendo dado por:

$$\Phi_{\text{gás}} = \frac{\text{velocidade superficial do gás}}{\text{velocidade média das bolhas}} \quad (70)$$

e,

$$H_{\text{esc}}^{i-1} = \frac{M_L M_{\text{esc}}^{i-0} + I t (1 - \% \frac{\text{vol}}{100})}{\rho_{\text{esc}} A_{\text{esc}}} \quad (71)$$

4.13.2 Coeficiente de transferência de massa através da interface bolha-metal do Lado do Metal

Este coeficiente de transferência de massa pode ser calculado por⁽²⁴⁾:

$$k_i^b = \left[\frac{4 D_i u_b}{\pi d_b} \right]^{\frac{1}{2}} \left[1 - \frac{2.89}{Re^{\frac{1}{2}}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (72)$$

Considerando o balanço entre as taxas de coalescimento e de desintegração das bolhas, na região da pluma, como garantia de existência de uma distribuição estável do tamanho das mesmas, de modo que esta distribuição seja virtualmente independente da profundidade de injeção e da geometria da lança^(22,23):

$$d_b = 0.091 \left(\frac{\sigma}{\rho_L} \right)^{0.25} V_s^{0.25} \quad (73)$$

A equação de Davidson-Schüler⁽²⁴⁾ poderá ser uma outra alternativa plausível para o cálculo do diâmetro médio das bolhas, tal que:

$$d_b = 0.35 \left[\frac{Q_N^2}{g} \right]^{\frac{1}{5}} \quad (74)$$

Conforme o critério sugerido por Engh⁽²⁴⁾, a velocidade média das bolhas pode ser estimada utilizando uma interrelação entre os números de Eotvos (Eo), Morton (M) e o Reynolds (Re):

$$H = \frac{4}{3} E_o M^{-0.149} \left(\frac{\mu}{\mu_{H_2O}} \right)^{0.14} \quad (75)$$

e,

$$Re M^{0.149} + 0.85 = 3.42 H^{0.441} \quad (76)$$

onde,

$$M = \frac{\Delta \rho \rho_L^2 v^4}{\sigma^3} \quad e \quad E_o = \frac{\Delta \rho g d_b^2}{\sigma} \quad (77)$$

Finalmente, a velocidade média da bolha é,

$$u_b = \frac{Re v}{d_b} \quad (78)$$

As equações 76 e 77 são válidas para $E_o < 40$, $M > 10^{-3}$ e $H > 59.3$.

Para o caso em que as bolhas apresentarem formato de calotas esféricas, o valor do coeficiente de transferência de massa de espécie “i” através da camada limite metal-bolha, poderá ser calculado pela equação de Baird and Davidson⁽²⁴⁾:

$$k_i^b = 0.951 g^{\frac{1}{4}} d_b^{-\frac{1}{4}} D_i^{\frac{1}{2}} \quad (79)$$

Para bolhas pequenas, assumidas como esferas rígidas e $Re < 1,0$, este coeficiente de transferência de massa pode ser estimado como sendo:

$$k_i^b = 0.99 [Re Sc]^{\frac{1}{3}} \quad (80)$$

A correlação de Calderbank⁽²⁴⁾, no caso de bolhas com formato de calotas esféricas e $Re > 400$, pode ser utilizada para o cálculo deste coeficiente:

$$k_i^b = 1.28 \sqrt{Re Sc} \quad (81)$$

4.13.3 Coeficiente de transferência de massa através da interface metal-partícula, do Lado do Metal

A princípio as equações do item 4.13.2 podem ser utilizadas para a fim. Por outro lado, este coeficiente de transferência de massa do espécie “i”, sob condições de regime turbulento, naturais aos processos de injeção pelo topo ou pelo fundo do reator, em consonância com a teoria da isotropia local de turbulência, proposta por Kolmogorov⁽²⁴⁾, é calculado por

$$k_i^p = \frac{D_i}{d_p} \left[2 + 0.4 \left(\frac{\epsilon d_p^4}{\nu^3} \right)^{\frac{1}{4}} Sc^{\frac{1}{3}} \right] \Phi_p \quad (82)$$

Para partículas com diâmetros menores do que 100µm, o segundo termo da equação precedente torna-se desprezível.

De acordo com Lin e Guthrie⁽²⁵⁾, o diâmetro da partícula dispersa, o qual é conveniente para a determinação da área da interface por unidade de volume, A_{vol}^p , pode ser expresso pelo diâmetro de Sauter, tal que:

$$d_p = d_{32}^{part} = \frac{\sum (n_i d_i^3)}{\sum (n_i d_i^2)} \quad (83)$$

onde, a área da interface metal-partícula passa a ser dada por:

$$A_{vol}^p = \frac{6 V_{disp}}{d_{32}^{part}} \quad (84)$$

Onde, V_{disp} representa o volume das partículas dispersas no metal líquido.

4.13.4 Coeficiente de transferência de massa do magnésio, na interface metal-gás, do lado do metal

Este coeficiente pode ser estimado através da equação de Frösling⁽²⁴⁾, tal que:

$$k_{Mg}^b = \frac{D_{Mg}}{d_b} \left[2 + 0,60 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}} \right] \quad (85)$$

Uma outra alternativa plausível para o cálculo deste coeficiente, com base na teoria da camada limite, seria através da equação de Clift⁽²⁴⁾.

$$k_{Mg}^b = \frac{D_{Mg}}{d_b} \left[\frac{4 D_{Mg} u_b}{\pi d_b} \right]^{\frac{1}{2}} \left[1 - \frac{2,89 + 2,15 \left(\frac{\mu_b}{\mu_L} \right)^{0,64}}{Re^{\frac{1}{2}}} \right] \quad p/ \frac{\mu_b}{\mu_L} < 2 \quad (86)$$

Ou, conforme citado por Engh⁽²⁴⁾, este parâmetro pode ser ainda estimado por:

$$k_{Mg}^b = \frac{D_{Mg}}{d_b} \left[\frac{4 D_{Mg} u_b}{\pi d_b} \right]^{\frac{1}{2}} \left[1 - \frac{2,89}{Re^{\frac{1}{2}}} \right] \quad p/ Re \geq 70 \quad (87)$$

Em situações em que os valores de Re são menores do que 1, conforme citado por Engh⁽²⁴⁾, este parâmetro pode ser ainda estimado por:

$$k_{Mg}^b = \frac{D_{Mg}}{d_b} \left[1 + (1 + Pe)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (88)$$

onde,:

$$Pe = Re \cdot Sc \quad (89)$$

4.13.5 Tempos médios de residência das partículas e das bolhas

Novamente, para simplicidade dos cálculos, assumir-se-á a igualdade entre os tempos médios de residência das partículas dispersas no banho e das bolhas na região do reator transitório, conforme a equação.

$$\tau_p = \tau_b = \frac{H}{u_b + u_{pl}} \quad (90)$$

onde, U_{pl} representa a velocidade média da pluma, e calculada por⁽²⁶⁾:

$$u_{pl} = 4,78 \frac{(Q_N^{\frac{1}{3}} H^{\frac{1}{4}})}{R_V^{\frac{1}{3}}} \quad (91)$$

A equação acima evidencia os efeitos da geometria do reator e da vazão do gás carreador sobre a velocidade média da pluma.

4.13.6 Coeficiente de partição de enxofre

Este coeficiente pode ser definido por:

$$L_S^{esc} = \frac{(\%S)}{[\%S]} = C_S^* \frac{f_S}{h_O} \quad (92)$$

A capacidade sulfídica da escória de escórias líquidas é definida como sendo:

$$C_S^* = (\%S) \sqrt{\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}}} \quad (93)$$

ou,

$$C_S^* = (\%S) \frac{h_O}{h_S} \quad (94)$$

Estas duas funções da capacidade sulfídica da escória, segundo Young et al.⁽²⁷⁾, podem

ser vinculadas por:

$$C_s = \frac{C'_s}{e^{(-\frac{935}{T} + 1,375)}} \quad (95)$$

De acordo com Gaye et al.⁽²⁸⁾, a capacidade sulfídica da escória pode ser estimada em termos da composição da escória e da temperatura pela seguinte relação empírica:

$$C'_s = \frac{A}{B} - \frac{13300}{T} + 2,82 \quad (96)$$

onde,

$$A = 5,26 (\%CaO) + 4,15 (\%MgO) - 1,15 (\%SiO_2) + 1,46 (\%Al_2O_3) \quad (97)$$

e,

$$B = (\%CaO) + 1,39 (\%MgO) + 1,87 (\%SiO_2) + 1,65 (\%Al_2O_3) \quad (98)$$

Conforme reportado por Sosinski e Sommerville⁽²⁹⁾, a dependência da capacidade sulfídica com a composição da escória e temperatura pode ser descrita por:

$$\log C_s = \left(\frac{22690 - 54640 \Lambda}{T} \right) - 43,6 \Lambda - 25,2 \quad (99)$$

De acordo com Young et al.⁽²⁷⁾, a equação proposta por Sosinski⁽²⁹⁾ é válida apenas para basicidade ótica igual a 0,8. Estes autores propuseram as seguintes equações para a capacidade sulfídica:

$$\begin{aligned} \log C_s = & - 13,913 + 42,82 \Lambda - 32,82 \Lambda^2 - \frac{11710}{T} - 0,02223 (\%SiO_2) \\ & - 0,02275 (\%Al_2O_3) \quad p/ \quad \Lambda < 0,8 \end{aligned} \quad (100)$$

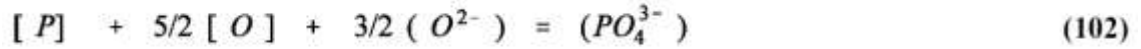
e,

$$\begin{aligned} C_s = & - 0,6261 + 0,4808 \Lambda + 0,719 \Lambda^2 + \frac{1197}{T} - \frac{2587 \Lambda}{T} \\ & + 0,0005144 (\%FeO) \quad p/ \quad \geq 0,8 \end{aligned} \quad (101)$$

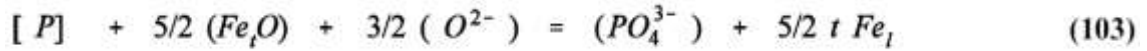
4.13.7 Coeficiente de partição de fósforo

A reação química de desfosforação com escórias à base de CaO pode ser descrita por

equações conforme a teoria molecular, teoria iônica e modelo das soluções regulares. Por isso, assumindo-se, a teoria iônica, a desfosforação ocorra segundo a reação:



ou,



E pela teoria molecular, a reação de desfosforação pode ser descrita por:



onde,

$$\log K_p = \log \frac{h_p}{[\%P]^2 [\%O]^5} = \frac{36850}{T} - 29,07 \quad (105)$$

Deste modo, a capacidade fosfática da escória de topo pode ser expressa pela seguinte equação:

$$C_p^{(PO_4^{3-})} = \frac{(PO_4^{3-})}{[\%P] [\%O]^{\frac{5}{2}}} \quad (106)$$

Por outro lado, conforme reportado por Liu et al.⁽²⁵⁾, a capacidade fosfática da escória pode ser descrita por:

$$\log C_{PO_4^{3-}} = A \Lambda - \Phi (f_{PO_4^{3-}}) \quad (107)$$

De acordo com Mori et al.^(6,7), a dependência da capacidade de fósforo com a composição da escória contendo haletos pode ser estimada por:

$$C_p = 0,075 (\%CaO) + 0,092 (\%NaCl) + 0,05 (\%CaCl_2) + \log b_p \quad (108)$$

onde,

$$\log b_p = 2,5 \left(L_O \frac{M_{Fe}}{M_{FeO}} \right) + \log f_p + \frac{11570}{T} - 10,52 \quad (109)$$

Conforme reportado por estes autores, a taxa de desfosforação cresce com a adição de haletos na escória, principalmente conjuntamente com adições de FeO.

Conforme reportado por Bergman⁽³⁰⁻³²⁾, Young et al.⁽²⁷⁾, as capacidades em fósforo e enxofre de escórias podem ser relacionadas com a basicidade ótica, a qual constitui uma medida da basicidade ou capacidade de doação de elétrons dos óxidos presentes na escória. Por sua vez, Bergman⁽³¹⁾ evidenciou que a capacidade de fósforo monômero em escória eleva-se com o aumento da basicidade ótica da escória. Com efeito, a partir da análise estatística dos resultados experimentais, estes autores mencionaram que a capacidade fosfática da escória, assumindo-se a existência de apenas íons monômeros, pôde ser expressa em termos da basicidade ótica, temperatura e composição da escória segundo a equação:

$$C_{PO_4^{3-}} = 6,25\Lambda - 13,05 + \frac{53617}{T} - \phi \quad (110)$$

onde,

$$\begin{aligned} \phi = & - 0,63 X_{SiO_2} - 1,06 X_{Al_2O_3} + 1,02 X_{F^-} + 1,80 X_{Ba}^{2+} \\ & + 0,94 X_{Na}^+ - 3,40 X_{Fe}^{2+} - 2,91 X_{Mg}^{2+} + 2,77 X_{Mn}^{2+} \end{aligned} \quad (111)$$

Segundo estes autores, embora da existência de alguns íons pirofosfatos na escória com teores acima de 9% em fósforo, a equação precedente pode ser utilizada com relativo sucesso.

Young et al.⁽²⁷⁾ sugeriram que a capacidade fosfática da escória de topo pôde ser estimada por:

$$\log C_P^{PO_4^{3-}} = -\alpha_1 + \alpha_2 \quad (112)$$

onde,

$$\alpha_1 = - 18,184 + 35,84 \Lambda - 22,35 \Lambda^2 + \frac{22930 \Lambda}{T} \quad (113)$$

e,

$$\alpha_2 = - 0,06257 (\%FeO) - 0,04256 (\%MnO) + 0,359 (\%P_2O_5)^{0,3} \quad (114)$$

Uma vez que a taxa de desfosforação do banho metálico pela escória de topo é controlada pelo transporte de fósforo através das camadas limites adjacentes à interface metal-escória, aquela é fortemente determinada pelo potencial de oxigênio nesta interface de reação. Neste sentido, Bergman et al.^(31,32) sugeriram que a concentração de oxigênio de equilíbrio no banho e a capacidade de fósforo monômero na escória de topo possam ser estimadas em termos da basicidade ótica teórica e temperatura, segundo as equações:

$$\log [\%O] = -1,907 \Lambda - \frac{6005}{T} + 3,57 \quad (115)$$

e,

$$C_P^{PO_4^{3-}} = 21,55 \Lambda + \frac{32912}{T} - 27,90 \quad (116)$$

Desde que o coeficiente de partição de fósforo entre o banho e a escória de topo seja expresso por:

$$L_P = \frac{(\%P)}{[\%P]} = C_{PO_4^{3-}} [\%O]^{\frac{5}{2}} \frac{M_P}{M_{PO_4^{3-}}} \quad (117)$$

Segundo a equação de Healy⁽³³⁾, o coeficiente de partição de fósforo entre o banho metálico e a escória de topo pode ser dada por:

$$\log L_P = \frac{22350}{T} - 16,0 + 0,80 (\%CaO) + 2,50 \log (\%TFeO) \quad (118)$$

A equação precedente é válida para $0\% < (\%CaO) < 50\%$

Suito e Inoue⁽³³⁾ propuseram uma modificação na equação de Healy⁽³³⁾, tal que o coeficiente de partição de fósforo pôde ser estimado por:

$$\begin{aligned} \log L_P = & 0,0720 [(\%CaO) + 0,3 (\%MgO) - 0,6 (\%P_2O_5) + 0,2 (\%MnO) + \\ & + 1,2 (\%CaF_2) - 0,5 (\%Al_2O_3)] + \frac{11570}{T} - 10,2 \end{aligned} \quad (119)$$

Por outro lado, segundo Ikeda e Matsuo⁽³⁴⁾, este coeficiente poderá ser estimado ainda pela equação de Balajiva modificada⁽³⁴⁾:

$$\log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2 (\%TFeO)^5} = 10,78 (\%CaO) - \frac{30680}{T} - 36,91 \quad (120)$$

Suito e Inoue⁽³³⁾ propuseram outra modificação na equação de Balajiva^(33, 34), tal que:

$$\begin{aligned} \log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]^2 (\%TFeO)^5} = & 0,145 [(\%CaO) + 0,3 (\%MgO) - 0,5 (\%P_2O_5) + \\ & + 0,3 (\%MnO) + 1,2 (\%CaF_2) - 0,2 (\%Al_2O_3)] + \frac{22810}{T} - 20,51 \end{aligned} \quad (121)$$

4.13.8 Coeficiente de partição de silício

Posto que a literatura especializada, via de regra, não fornece equações práticas para a avaliação do coeficiente de partição de silício entre a escória de topo e o metal, adotar-se-á a equação de Hassal et al.⁽³⁵⁾, para tal finalidade. Estes autores, a partir da análise estatística de uma gama significativa de resultados industriais e de escala piloto -- encontraram a seguinte equação empírica para o coeficiente de distribuição de silício entre o banho e a escória de topo:

$$\log \frac{(\%SiO_2)}{[\%Si]} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} \quad (122)$$

ou,

$$\log L_{Si}^{esc} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} \quad (123)$$

onde,

$$\begin{aligned} \log \alpha_1 = & 5,1518 - 2,112 \log (\%CaO) - 0,02985 (\%Al_2O_3) - 0,3781 (\%P_2O_5) + \\ & - 0,8131 \log [\%Si] \end{aligned} \quad (124)$$

e,

$$\log \alpha_2 = - 0,0574 + 0,177(\%FeO) + 1,891 \log (\%SiO_2) \quad (125)$$

4.13.9 Coeficiente de partição de manganês

Hassal et al.⁽³⁵⁾, com base em resultados industriais, de laboratório e de planta piloto, propuseram uma equação empírica para a estima do coeficiente de partição de manganês entre a escória de topo e o metal líquido:

$$\log \frac{(\%MnO)}{[\%Mn]} = 1,5206 - 2,01 [\%Mn] - 0,02021 (\%MgO) - 0,01814 (\%CaO) + 0,5925 \log (\%FeO) + 0,542 \log (\%Si_2O) \quad (126)$$

Uma relação entre basicidade ótica, composição da escória e temperatura, a partir de 406 resultados industriais de diferentes autores, foi desenvolvida por Liu et al.⁽²⁵⁾ com vistas a prever o valor da capacidade em manganês da escória pode ser expressa por:

$$\log C_{Mn^{2+}} = - 0,25 \Lambda - 3,64 + \frac{25511}{T} + \Phi \quad (127)$$

onde,

$$\Phi = 0,15 X_{SiO_2^{4-}} + 0,80 X_{Al_2O_3^{3-}} - 0,96 X_{Cl^-} - 1,58 X_F^- + 0,62 X_{Mn^{2-}} \quad (128)$$

4.13.10 Fluxograma para a simulação do modelo em computador

Para a simulação da operação de pré-tratamento do gusa por meio de injeção de reagente à base de CaO, foi desenvolvido um programa de computador envolvendo parâmetros operacionais e variáveis tais como: massa e composição de gusa tratado, massa e composição da escória de arraste do alto-forno; taxa, composição e dimensões do reagente, temperatura e duração do tratamento, vazão do gás de arraste, fração total de decomposição do material carbonatado, área nominal e altura da panela, fração de partícu-

las retidas nas bolhas, potencial de oxigênio no metal líquido - controlado pelo carbono ou alumínio - rendimento do alumínio adicionado, perdas de magnésio, dimensões das bolhas, entre outros. Opção para simulação do processo com interrupção da taxa de injeção do reagente e pós-injeção de gás inerte foi considerada na formulação do programa.

O balanço térmico do sistema e seus efeitos sobre a performance do processo foram estimados pelo programa de computador. Como perdas de energia do sistema foram consideradas a perda de energia pela escória de topo — convecção e radiação — perda de energia pelo olho da pluma, perda de energia pela decomposição do carbonato, perda de energia pela parede da panela, perda de energia pelo aquecimento do fluxo gasoso e da carga injetada, entre outras. Os efeitos da queda de temperatura sobre os coeficientes de transferência de massa; coeficiente de partição; dimensões das bolhas; taxa inicial de reação, taxa de dissipação de energia pelo fluxo gasoso efetivo bem como sobre a perda e taxa de dissolução do magnésio foram igualmente considerados. A figura 4. x ilustra um possível comportamento térmico do processo quando da injeção de reagentes em panelas industriais

Programas de computador auxiliares foram também desenvolvidos para a avaliação da taxa de escorificação das partículas de CaO e para a avaliação da fração de decomposição das partículas de carbonato retidas nas bolhas e dispersas no metal líquido.

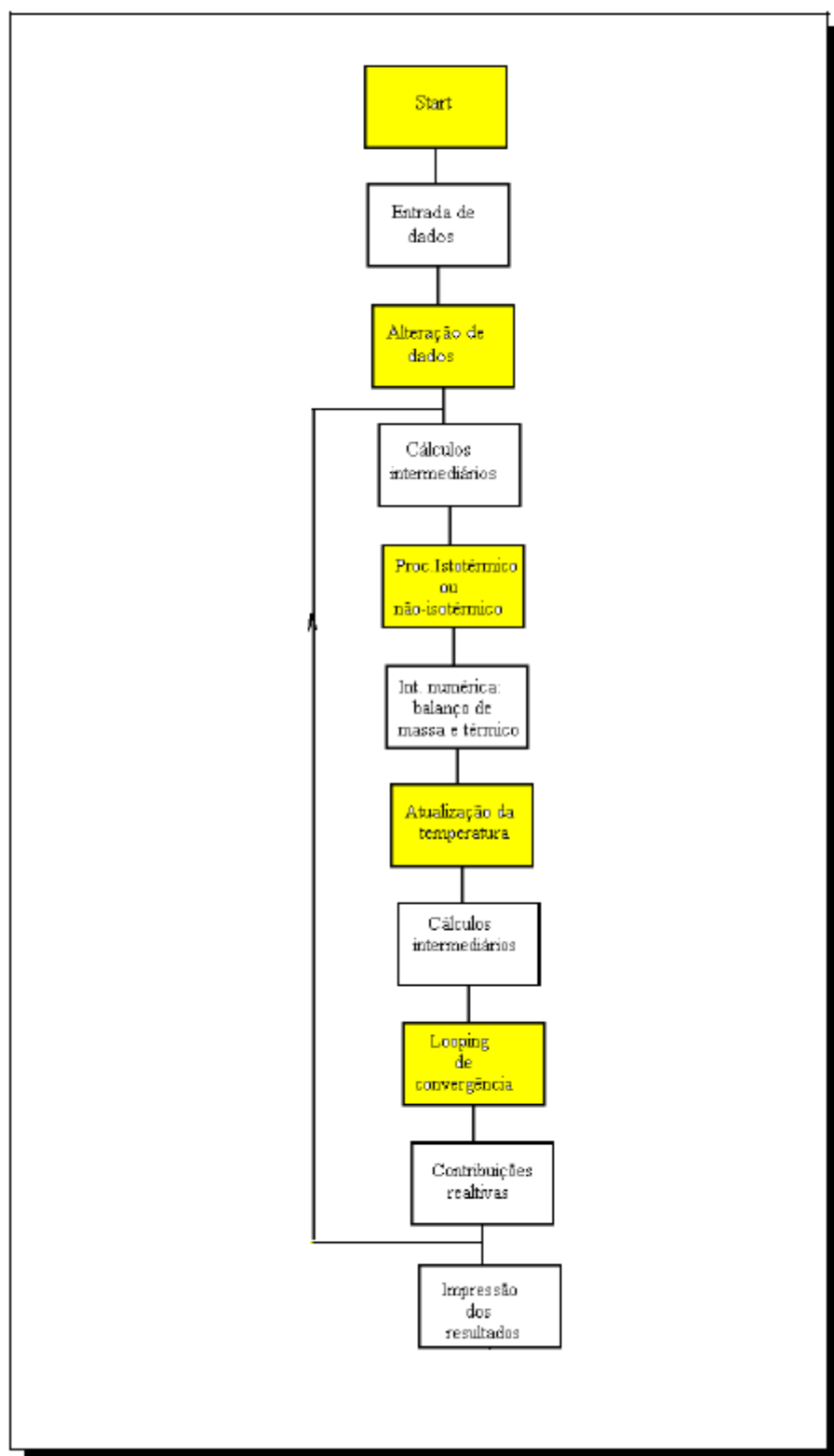


Figura 4.7 - Fluxograma para simulação do modelo em computador

4.14 Representação nomográfica da dessulfuração, dessiliciação e desfosforação do gusa durante a injeção de reagentes sólidos em panelas industriais - Ábaco operacional

4.14.1 Introdução

Como explicitado, anteriormente, a eficiência global de remoção de uma dada espécie do gusa - silício, enxofre e fósforo - quando da injeção de reagentes sólidos, resulta da associação de parâmetros cinéticos característicos — intensidade de agitação do banho metálico e da escória de topo, distribuição granulométrica do reagente, área das várias interfaces de reação, profundidade, geometria e local da lança injeção, duração do tratamento — e de parâmetros termodinâmicos — temperatura, potencial de oxigênio, composição e natureza química do reagente, quantidade e composição escória de arraste do alto-forno, quantidade e composição da escória retida em tratamentos prévios.

A otimização do processo de dessiliciação, dessulfuração e desfosforação consiste basicamente em atuar individual ou combinadamente sobre estes parâmetros característicos, de modo a melhorar as contribuições relativas aos reatores permanente e transitório, visando minimizar o consumo específico de reagente, a geração de escória de topo, a perda térmica bem como encurtar o tempo de tratamento, além de garantir a reprodutibilidade do processo e baixo custo operacional.

Ábacos através de apenas escórias de topo, sob condições em que o banho metálico é agitado por um fluxo gasoso, mostrando que é possível manter ou aumentar a eficiência do processo, alterando-se convenientemente o parâmetro cinético e/ou termodinâmico característico, encontram-se disponíveis na literatura⁽¹⁹⁾.

4.14.2 Adimensionalização do modelamento matemático de dessulfuração, desfosforação e dessiliciação do gusa

As equações cinéticas relativas à dessulfuração, desfosforação e de dessiliciação apresentadas no item 4.10 podem ser convenientemente modificadas em termos de parâmetros cinéticos e termodinâmicos característicos relativos à escória de topo, partículas da carga sólida dispersas no metal líquido e acamadas na superfície do trem de bolhas que atravessa a pluma.

Por hipótese, taxa global de remoção da espécie “i” do gusa líquido, quando da injeção de partículas sólidas, é expressa por:

$$R_i = R_i^{per} + R_i^{part} + R_i^{bol} \quad (129)$$

isto é,

$$-\frac{M_L d[\%i]}{100 M_i dt} = -\frac{M_L d[\%i]_{esc}}{100 M_i dt} - \frac{M_L d[\%i]_p}{100 M_i dt} - \frac{M_L d[\%i]_b}{100 M_i dt} \quad \text{kmoles de } i / s \quad (130)$$

E, por isso,

$$-\frac{d[\%i]}{dt} = -\frac{d[\%i]_{esc}}{dt} - \frac{d[\%i]_p}{dt} - \frac{d[\%i]_b}{dt} \quad (131)$$

Parâmetros adimensionais que representam as características cinéticas e termodinâmicas da reação -- dessulfuração, dessiliciação ou desfosforação, nos reatores permanente e transitório, são definidos a seguir.

- parâmetro cinético característico da escória de topo:

$$B_{esc} = \frac{k_i^{esc} A_{esc} \rho_L t}{1000 M_L} \quad (132)$$

A_{esc} representa a área efetiva da interface metal-escória de topo.

-parâmetro cinético característico das partículas dispersas no banho:

$$B_p = \frac{k_i^p A_p^t \rho_L \tau_p}{1000 M_L} \quad (133)$$

A área total das partículas dispersas no metal líquido, A_p^t

$$A_p^t = \pi N_p d_p^2 \quad (134)$$

onde, o número de partículas dispersas no metal líquido, N_p , é

$$N_p = \frac{I_{efet} (1 - f) \tau_p}{\pi \rho_p d_p^3} \quad (135)$$

Então,

$$B_p = \frac{6 k_i^p I_{efet} \tau_p^2 (1 - f) \rho_L}{1000 M_L \rho_p d_p} \quad (136)$$

-parâmetro cinético característico das partículas acomodadas na parede das bolhas:

$$B_B = \frac{k_i^b A_b^t \Phi \rho_L \tau_b}{1000 M_L} \quad (137)$$

onde, f representa o grau de esfericidade das bolhas, expresso conforme Bhrama e Deo⁽⁹⁵⁾.

Por outro lado, a área total das bolhas, consideradas então como esféricas, é estimada por:

$$A_b^t = N_B \pi d_b^2 \quad (138)$$

onde, o número de bolhas que atravessa a região da pluma é dado por:

$$N_B = \frac{Q \tau_B}{\frac{\pi d_B^3 \rho_B}{6}} \quad (139)$$

Por isso,

$$B_B = \frac{2.38 \, k_i^b \, \rho_L \, \tau_b^2 \, Q}{1000 \, M_L \, d_B} \quad (140)$$

- parâmetro termodinâmico característico da escória de topo:

$$\lambda_i^{esc} = \frac{L_i^{esc} (M_L M_{esc}^{t=0} + I_{efet} t + m_{pro})}{1000 \, M_L} \quad (141)$$

Onde m_{pro} representa a massa de produtos de reação acumulada na escória de topo, durante todo o processo de injeção da carga sólida.

-parâmetro termodinâmico característico das partículas dispersas no banho:

$$\lambda_i^p = \frac{L_i^p \, m_p^t}{1000 \, M_L} = \frac{L_i^p \, I_{efet} \, \tau_p \, (1 - f)}{1000 \, M_L} \quad (142)$$

-parâmetro termodinâmico característico das partículas acomodadas nas paredes das bolhas:

$$\lambda_i^B = \frac{L_i^b \, m_b^t}{1000 \, M_L} = \frac{L_i^b \, I_{efet} \, \tau_b \, f}{1000 \, M_L} \quad (143)$$

Enfim, as taxas de remoção da espécie ‘i’ do gusa nas regiões dos reatores permanente e transiente, durante o processo de injeção, podem ser expressas como se segue:

- para a escória de topo:

$$\frac{d[\%i]_{esc}}{dt} = - \frac{B_{esc}}{t} \left[\left(1 + \frac{1}{\lambda_i^{esc}} \right) [\%i] - \frac{[\%i]_o + \frac{M_{esc}^{t=0} (\%i)_o}{1000} + \frac{I (\%i)_{pro} t}{100 \, M_L}}{\lambda_i^{ts}} \right] \quad (144)$$

-para as partículas do reagente dispersa no metal líquido:

$$\frac{d[\%i]_p}{dt} = - \frac{\lambda_i^p}{\tau_p} \left[1 - e^{-\frac{B_p}{\lambda_i^p}} \right] [\%i] \quad (145)$$

Expandindo o termo exponencial da equação 145 em série de McLaurin, sendo $\lambda_i^p \gg B_p$,

resulta que:

$$e^{-\frac{B_p}{\lambda_i^p}} = 1 - \frac{B_p}{\lambda_i^p} \quad (146)$$

Combinando as equações 145 e 146, obtém-se que:

$$\frac{d[\%i]_b}{dt} \approx - \frac{B_p}{\tau_p} [\%i] \quad (147)$$

-para as partículas acomodadas na superfície das bolhas:

$$\frac{d[\%i]_b}{dt} = - \frac{\lambda_i^b}{\tau_b} \left[1 - e^{-\frac{B_b}{\lambda_i^b}} \right] [\%i] \quad (148)$$

Similarmente, considerando-se $\lambda_i^b \gg B_b$, da expansão do termo exponencial da equação 148 em série de McLaurin, tem-se que

$$e^{-\frac{B_b}{\lambda_i^b}} = 1 - \frac{B_b}{\lambda_i^b} \quad (149)$$

Combinando as equações 148 e 149, resulta que:

$$\frac{d[\%i]_b}{dt} \approx - \frac{B_b}{\tau_b} [\%i] \quad (150)$$

Finalmente, a taxa de remoção da espécie 'i' do gusa pôde ser expressa em termos de parâmetros adimensionais de natureza cinética e termodinâmica.

$$\frac{d[\%i]}{dt} = - \left[\frac{B_{esc}}{t} \left(1 + \frac{1}{\lambda_i^{esc}} \right) + \frac{B_p}{\tau_p} + \frac{B_b}{\tau_b} \right] [\%i] + \frac{B_{esc} \alpha_{esc}}{t} \quad (151)$$

onde

$$\alpha_{esc} = \frac{[\%i]_o + \frac{M_{esc}^{t=0} (\%i)_{esc}^{t=0}}{1000} + \frac{I (\%i)_{pó} t}{1000 M_L}}{\lambda_i^{esc}} \quad (152)$$

A magnitude do parâmetro α_{esc} estabelece o grau de perturbação das condições iniciais

-- efeitos da quantidade e composição da escória de arraste, da quantidade e composição iniciais do gusa a ser tratado bem como os efeitos da taxa de injeção e da composição da carga sólida a ser injetada -- sobre a performance do processo considerado. No caso de reagentes para a dessiliciação, ao contrário dos reagentes para dessulfuração e/ou desfosforação, (%i)pó é diferente de zero.

Assumindo-se que o parâmetro termodinâmico relativo à região do reator permanente, possa ser representado por um valor médio λ_m , ao longo do processo de injeção, tal que:

$$\lambda_m = \frac{\int_{t=0}^{t=t_f} L_i^{esc}(t) [M_{esc}^{t=0} M_L + I_{efet} t] dt}{1000 M_L t_f} \quad (153)$$

Desde que o coeficiente de partição possa ser assumido prática e virtualmente constante ao longo do tratamento de dessulfuração do gusa, de modo que o parâmetro λ_m passa a ser dado por

$$\lambda_m = \frac{L_i^{esc} [M_{esc}^{t=0} M_L t + \frac{I t^2}{2}]}{1000 M_L t_f} \quad (154)$$

Então, a equação 151 pode ser reescrita como sendo

$$\frac{d[\%i]}{dt} = - \left[\frac{B_{esc}}{t} \left(1 + \frac{1}{\lambda_{med}} \right) + \frac{B_p}{\tau_p} + \frac{B_b}{\tau_b} \right] [\%i] + \frac{B_{esc} \alpha_{esc}}{t} \quad (155)$$

Por mera conveniência, a equação 155 pode ser simplificada, como se segue:

$$\frac{d[\%i]}{dt} = a [\%i] + b \quad (156)$$

onde:

$$a = - \left[\frac{B_{esc}}{t} \left(1 + \frac{1}{\lambda_{med}} \right) + \frac{B_p}{\tau_p} + \frac{B_b}{\tau_b} \right] \quad (157)$$

e,

$$b = \frac{B_{esc} \alpha_{esc}}{t} \quad (158)$$

Os parâmetros a e b são independentes do tempo. Por isso, integrando-se a equação 153, resulta que:

$$[\%i] = -\frac{b}{a} + \left([\%i] + \frac{b}{a} \right) e^{-at} \quad (159)$$

onde, a relação b/a , é

$$\frac{b}{a} = - \frac{\alpha_{esc}}{1 + \frac{1}{\lambda_{med}} + \frac{B_p t}{B_{esc} \tau_p} + \frac{B_b t}{B_{esc} \tau_b}} \quad (160)$$

Então, a eficiência de remoção da espécie “i” do metal líquido durante o processo de injeção de carga sólida é então expressa por:

$$E = 1 - \frac{[\%i]}{[\%i]_p} = 1 + \frac{b}{a [\%i]_o} - \left(1 + \frac{b}{a [\%i]_o} \right) e^{-at} \quad (161)$$

ou,

$$E = \left(1 + \frac{b}{a [\%i]_o} \right) (1 - e^{-at}) \quad (162)$$

Através da equação 161, é possível, portanto, representar a eficiência de remoção da espécie “i” do metal líquido ao longo processo de injeção de carga sólida em um espaço tridimensional, considerando-se o sistema de coordenadas E , a , b . Curvas de isoefficiência de remoção da espécie “i” podem ser construída em termos dos parâmetros a e b . E assim por diante.

A eficiência máxima de remoção da espécie “i” do banho durante a injeção de carga sólida será alcançada quando $e^{-at} = 0$, portanto, a equação 161 degenerar-se-á em:

$$E = E_{\max} = \left(1 + \frac{b}{a [\%i]_o} \right) \quad (163)$$

ou,

$$E_{\max} = 1 - \frac{\alpha_{esc}}{[\%i]_o \left[\left(1 + \frac{1}{\lambda_{med}} \right) + \left(\frac{B_p t}{B_{esc} \tau_p} + \frac{B_b t}{B_{esc} \tau_b} \right) \right]} \quad (164)$$

Substituindo a equação 152 em 164, resulta que:

$$E_{\max} = 1 - \frac{\frac{1}{\lambda_{med}} \left([\%i]_o + \frac{M_{esc}^{t=0} (\%i)_o}{1000} + \frac{I (\%i)_{pó} t}{1000 M_L} \right)}{[\%i]_o \left(1 + \frac{1}{\lambda_{med}} + \frac{B_p t}{B_{esc} \tau_p} + \frac{B_b t}{B_{esc} \tau_b} \right)} \quad (165)$$

Por sua vez, substituindo as equações 133 e 140 em 164, resulta que,

$$E_{\max} = 1 - \frac{\frac{1}{\lambda_{med}} \left([\%i]_o + \frac{M_{esc}^{t=0} (\%i)_o}{1000} + \frac{I (\%i)_{pó} t}{1000 M_L} \right)}{[\%i]_o \left[\left(1 + \frac{1}{\lambda_{med}} \right) + \frac{1}{k_i^{esc} A_{esc} t} \left[\frac{6 k_i^p I_{efet} (1-f) \tau_p^2}{\rho_p d_p} + \frac{2.38 k_i^b \tau_b^2 Q}{d_b} \right] \right]} \quad (166)$$

A equação 166 explicita os efeitos dos diversos parâmetros operacionais e variáveis sobre a eficiência máxima de remoção da espécie “i” do gusa líquido, quando da injeção de carga sólida, sem a presença de componentes voláteis, tal como: magnésio. Da equação precedente - equação 166 -- pode-se observar que a eficiência de remoção da espécie “i” do metal líquido quando da injeção de cargas sólidas eleva-se com o aumento da taxa de injeção do reagente, tempo de residência médio das partículas dispersas no metal líquido e das bolhas na pluma bem como com decréscimo do diâmetro das partículas do reagente e das bolhas, entre outros. O aumento da vazão do gás de arraste resulta em diminuição dos tempos médios de residência das partículas dispersas no metal líquido e das bolhas, mas em contrapartida modifica as magnitudes dos coeficientes de transferência de massa nas camadas limites do lado do metal adjacentes às interfaces metal-escória, metal-partícula e metal-bolha.

Nas condições em que b possa ser assumido bastante pequeno -- gusas com baixos teores de “i”, pequenas quantidades de escória de arraste proveniente do alto-forno com baixos teores de “i” bem como reagente desprovido inicialmente de “i” -- resulta que

$$\alpha_{esc} = \frac{[\%i]_o}{\lambda_{med}} \approx 0 \quad (167)$$

a equação 161 transforma-se em:

$$E = E_{\max} = (1 - e^{-at}) \quad (168)$$

ou,

$$\ln (1 - E_{\max}) = - B_{esc} \left(1 + \frac{1}{\lambda_{med}} \right) + \left[\frac{B_p}{\tau_p} + \frac{B_b}{\tau_b} \right] t \quad (169)$$

Em especial, no caso da simples adição do reagente sobre a superfície do metal líquido, sem a presença de escória de arraste e assumindo-se que o reagente adicionado não contém a espécie “i” a ser removida do metal líquido, tem-se que:

$$\alpha_{esc} = \frac{[\%i]_o}{\lambda_{med}} \quad \text{por isso} \quad \frac{b}{a [\%i]_o} = - \frac{1}{1 + \lambda_{med}} \quad (170)$$

Para o caso específico da dessulfuração ou desfosforação do metal líquido por meio apenas de escória de topo, sob condições de agitação do banho metálico por intermédio de fluxo gasoso inerte, a equação 164 degenera-se na equação proposta por Riboud et al⁽¹⁹⁾.

$$E = \frac{[1 - e^{-B_{esc} (1 + \frac{1}{\lambda_{med}})}]}{(1 + \frac{1}{\lambda_{med}})} \quad (171)$$

Deste modo, a eficiência máxima de remoção do enxofre ou do fósforo do banho metálico é tal que o termo $e^{-B_{esc} (1 + 1/\lambda_{med})} = 0$, então:

$$E_{\max} = \frac{\lambda_{med}}{(1 + \lambda_{med})} = \frac{L_i^{esc} M_{esc}}{1000 M_L + L_i^{esc} M_{esc}} \quad (172)$$

Para a dessulfuração do gusa ou do aço por meio apenas de escória de topo, sob condições de agitação do banho meio de um fluxo gasoso, Riboud et al.⁽¹⁹⁾ através da equação 171, puderam construir um âbaco de isoeffiência de dessulfuração em função dos parâmetros termodinâmico e cinético característicos, figura 4.9. Pode observar que a região I representa condições de baixa energia de agitação do banho, isto é, de baixos valores do parâmetro cinético característico, enquanto que, a região II representa condições de baixos valores do parâmetro termodinâmico.

Na região I, a eficiência de dessulfuração do gusa líquido só poderá ser aumentada com o aumento da intensidade de agitação da interface metal-escória, isto é, pela elevação

da vazão do gás inerte. Enquanto que, na região II, a eficiência de dessulfuração só poderá ser melhorada pela elevação da quantidade de escória de topo e/ ou pelo aumento do coeficiente de partição de enxofre entre o gusa e a escória de topo, isto é, pelo melhoramento da “qualidade” da escória de topo -- composição e natureza química -- ou ainda pela adição de agentes desoxidantes potentes, tais como: alumínio, entre outros. A adição de agentes desoxidantes resulta em menores potenciais de oxigênio na interface metal-escória, propiciando a elevação da capacidade sulfídica da escória de topo em virtude da diminuição da atividade do oxigênio no metal líquido.

A equação 165, no caso de pequenas quantidades de escória de arraste proveniente do alto-forno e reagentes injetado desprovido inicialmente da espécie “i” que deverá ser removida do banho metálico, pode ser reescrita como se segue:

$$E_{\max} = 1 - \frac{\frac{[\%i]_o}{\lambda_{med}}}{[\%i]_o \left(1 + \frac{1}{\lambda_{med}} + \frac{B_p t}{B_{esc} \tau_p} + \frac{B_b t}{B_{esc} \tau_b} \right)} \quad (173)$$

ou,

$$E_{\max} = 1 - \frac{\frac{1}{\lambda_{med}}}{\left(1 + \frac{1}{\lambda_{med}} + \frac{B_p t}{B_{esc} \tau_p} + \frac{B_b t}{B_{esc} \tau_b} \right)} \quad (174)$$

ou,

$$E_{\max} = 1 - \frac{\frac{1}{\lambda_{med}}}{1 + \frac{1}{\lambda_{med}} + \Phi} \quad (175)$$

onde,

$$\Phi = 1 + \frac{B_p t}{B_{esc} \tau_p} + \frac{B_b t}{B_{esc} \tau_b} \quad (176)$$

Por isso, no caso de dessulfuração ou desfosforação do gusa por meio de injeção de carga sólida, sem a presença de componentes voláteis, tais como magnésio, para condições de pequenas quantidades de escória de arraste proveniente do alto-forno, através

da equação 166 ou 175 é possível construir curvas de isoefficiência em termos do parâmetro termodinâmico característico relativo ao reator permanente e do parâmetro ϕ (relação entre o parâmetro cinético global relativo ao reator transitório / parâmetro cinético relativo ao reator permanente).

A figura 4.10 mostra que baixos valores do coeficiente termodinâmico característico relativo à escória de topo implicam em elevados valores de ϕ para que seja alcançada uma dada eficiência de dessulfuração ou desfosforação do gusa. Enquanto que baixos valores do parâmetro ϕ requerem necessariamente elevados valores do coeficiente termodinâmico característico relativo à escória de topo.

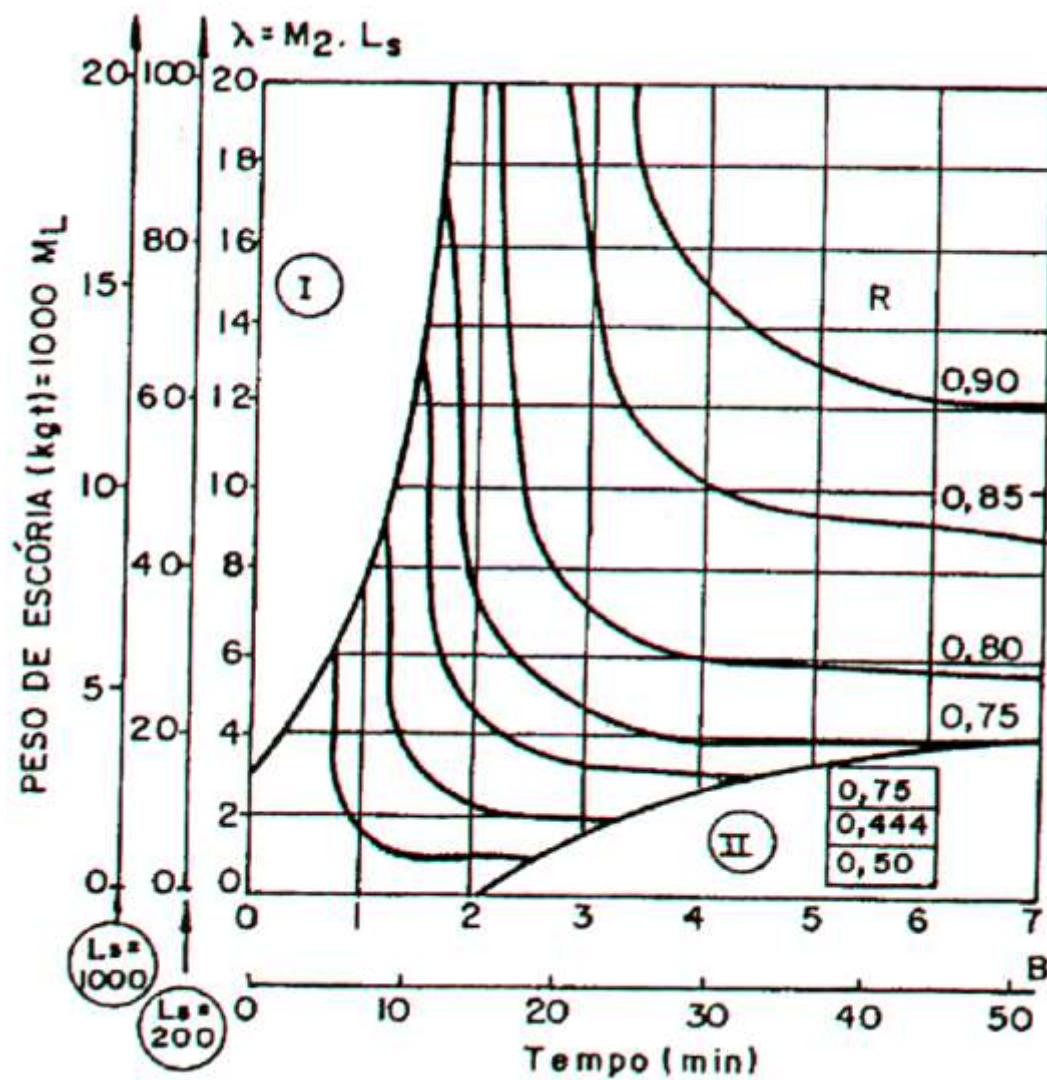


Figura 4.9 - Curvas de isoefficiência de dessulfuração do gusa por apenas escória de topo em função dos parâmetros termodinâmico e cinético característicos⁽¹⁹⁾

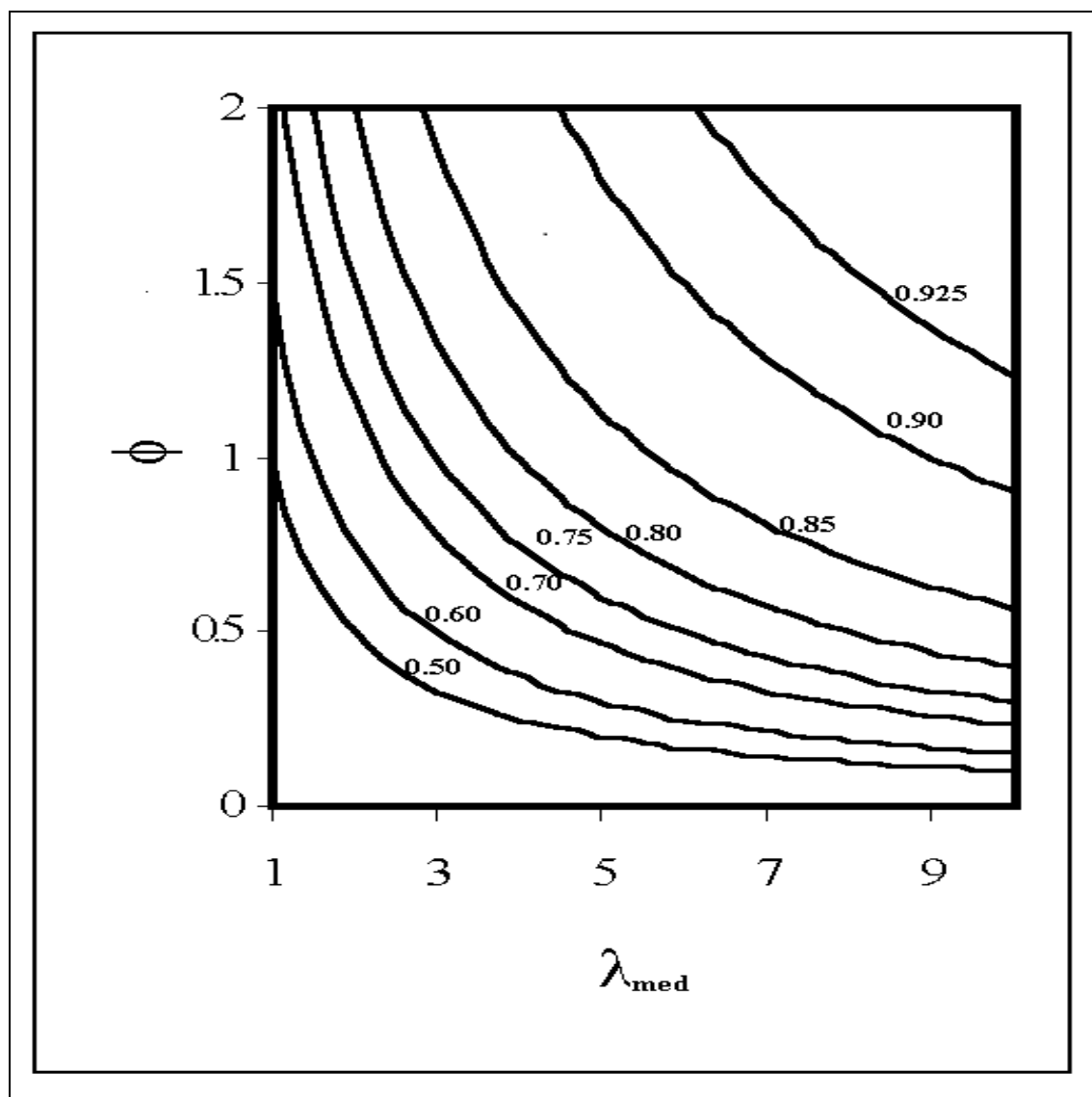


Figura 4.10 - Curvas de isoefficiência de dessulfuração e de desfosforação do gusa em função do parâmetro termodinâmico característico da escória de topo e do parâmetro cinético ϕ , durante o processo de injeção

CAPÍTULO 5- Metodologia Experimental

5.1 – Adição do reagente pelo topo

Foram realizados ensaios de dessulfuração e desfosforação do gusa por simples adição do reagente sobre a superfície do metal líquido, acompanhado de agitação por fluxo de nitrogênio bem como por injeção do reagente por meio de lança submersa, utilizando-se o forno de alta temperatura Nernst-Tammann, instalado no Laboratório de Processos Metalúrgicos, Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Este forno, tipo HTRK, atualmente todo controlado por computador, é dotado de dois cadinhos, padrão 41, com diâmetro interno e comprimento dos tubos de carbono resistentes de 100mm e 275mm, respectivamente. O forno, propriamente dito, consiste de um tubo de carbono – o qual funciona como resistor elétrico – e de duas jaquetas de água para resfriamento do sistema. A potência máxima dos fornos e a potência máxima de seu transformador, com frequência de operação de 50/60Hertz, são de 40kW e 65kVA, sendo que a máxima corrente permitida para o núcleo primário do transformador é de 64A e a voltagem máxima de saída para a alimentação dos fornos de 11,67V. Enquanto que, a corrente máxima de circulação do núcleo secundário do transformador é de 550A. A temperatura entre 400 a 1820°C é medida por meio de termopar (Pt-Rh/Pt) e controlada via computador, por intermédio de programa FORNAX 2000, desenvolvido pela Analógica. Enquanto que para temperaturas menores de 400°C, utiliza-se termopar convencional. Fluxos de nitrogênio foram utilizados tanto para a proteção dos resistores de carbono como para o borbulhamento no banho. A vazão de gás inerte utilizado para a agitação do banho metálico e/ou para a injeção de carga sólida, atualmente, foi monitorada via computador.

As figuras 5.1 a 5.4 retratam vistas parciais do forno Rusthrat e procedimentos experimentais adotados.

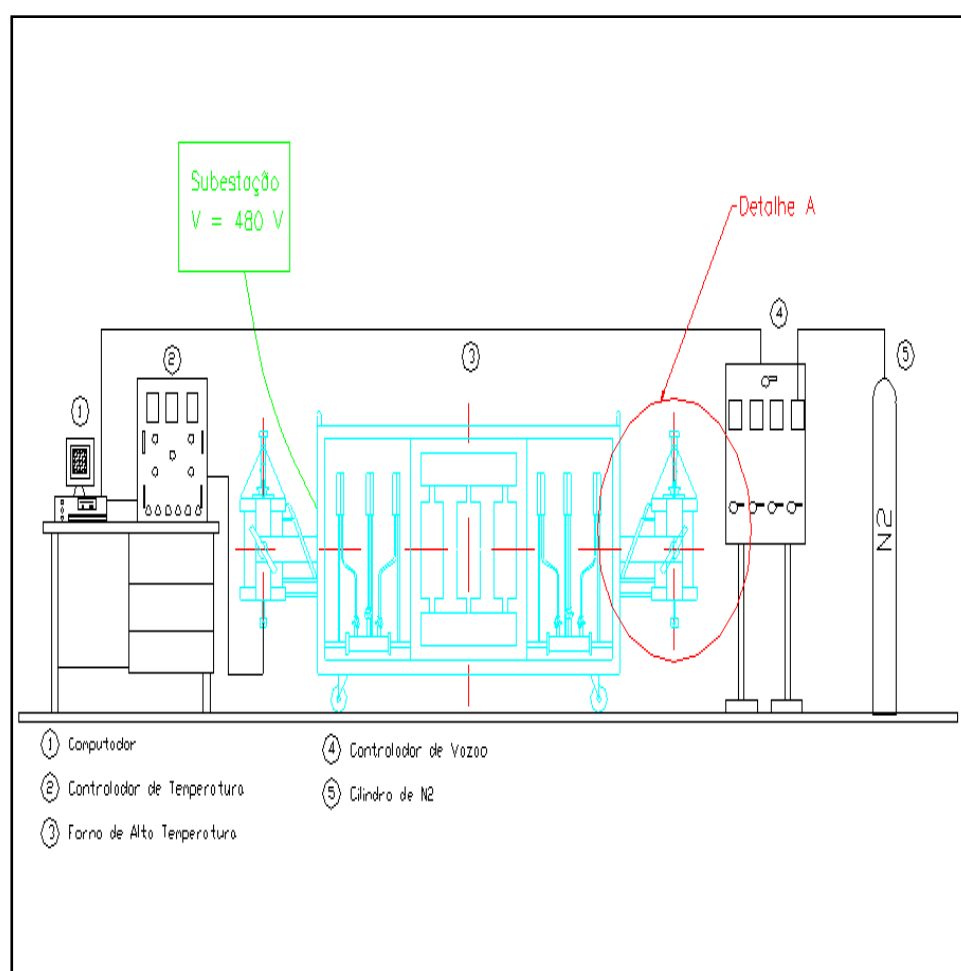


Figura 5.1 – Esquema do forno de alta temperatura

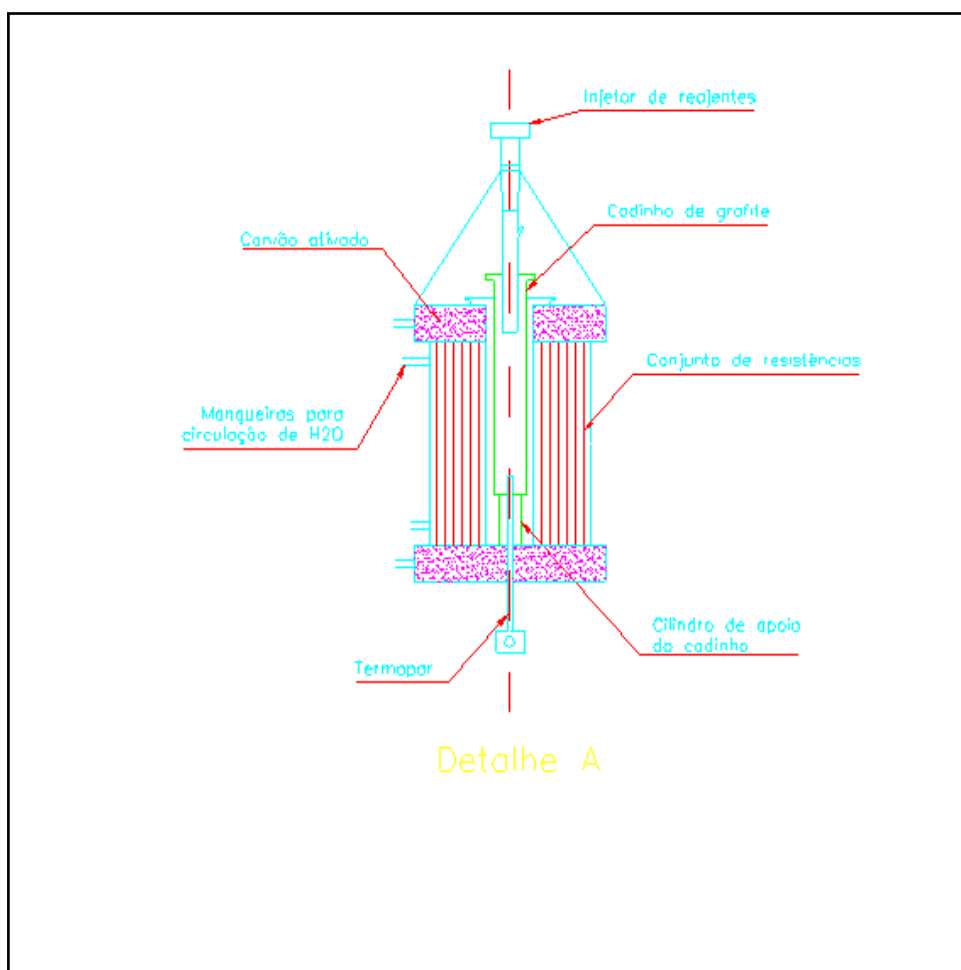


Figura 5.2 - Detalhe do forno de alta temperatura do Laboratório de Processos Metalúrgicos do DEMET/EE/UFMG



Figura 5.3 - Vista parcial do fornoTammann (Rusthrat) do Laboratório de Processos Metalúrgicos DEMET/UFMG



Figura 5. 4 - Amostragem de gusa líquido, amostrador a vácuo FOSECO

Para a condução dos experimentos de dessulfuração e desfosforação do gusa por ação somente de escória de topo, adotou-se a seguinte procedimento experimental:.

- i) Para a fusão do gusa utilizou-se cadinho de grafita com seguintes dimensões : diâmetro externo: = 85 mm; diâmetro interno = 75 mm e altura = 300 mm.
- ii) Após atingida a temperatura de tratamento desejada para a condução do experimento, fez-se o carregamento do gusa sólido -- cerca de 1,5 –1,7 kg -- a qual foi acomodada na região isotérmica do cadinho.
- iii) A temperatura do cadinho de grafita, onde promoveu-se a fusão do gusa, foi continuamente monitorada e controlada por um programa de computador desenvolvido pela Analógica, com a sensibilidade de 0,5°C.
- iv) As temperaturas de tratamento -- controlada por computador, utilizando-se termopares Pt-(Pt/Rh 30%) -- foram 1300 e 1400°C.
- v) Para cada experimento procedeu-se a fusão do gusa, sob a atmosfera protetora de nitrogênio, para minimizar a oxidação do metal líquido pelo oxigênio da atmosfera.
- vi) Após completada a fusão do gusa, coletou-se amostra do metal líquido, através de tubo de sílica evacuado fabricado pela Foseco.
- vii) Após a primeira amostragem do gusa líquido, para a determinação dos teores iniciais de enxofre e de fósforo, procedeu-se a adição da mistura reagente, previamente seca, seguida de injeção de nitrogênio com vazões preestabelecidas.
- viii) As amostragens do metal líquido foram em número de seis, realizadas em intervalos de cinco em cinco minutos.
- ix) O reagente -- mistura de carbonato de cálcio e carbonato de sódio -- convenientemente seco em estufa, foi confinado em saquete de plástico, para posterior adição sobre a superfície do metal líquido.
- x) Para minimizar a perda de reagente, por projeção, principalmente, no momento de sua adição sobre a superfície do metal líquido, tampou-se a parte superior do cadinho de grafita, utilizando-se um tampão de carbetto de silício, com furo para a passagem da lança de injeção do gás inerte.
- xi) A injeção do gás inerte -- nitrogênio -- para agitação do banho metálico, deu-se

através de lança submersa de alumina, revestida por uma camisa de carbetto de silício, com vistas a minimizar a agressão pela escória de topo.

- xii) Para a determinação da vazão de nitrogênio, foram utilizados rotâmetros de 0 - 10 NI/min e 0 - 50 NI/min.
- xiii) O tempo de tratamento foi de 25 minutos.

TABELA V.1 :- CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA OS ENSAIOS EM ESCALA DE LABORATÓRIO		
Massa de gusa tratado, kg		1,50 – 1,70
Massa de reagente, kg/ton.		10 – 20
Temperatura de tratamento, °C		1300 – 1400
Composição inicial do gusa	% Carbono	4,3
	% Enxofre	0,020
	% Fósforo	0,0180
	% Manganês	0,1
	% Silício	0,16

5.2 – Injeção do reagente

Para a condução dos experimentos de dessulfuração e desfosforação do gusa por intermédio de injeção do material particulado, construiu-se um sistema de injeção simples. O injetor consistiu de um tubo cilíndrico, posicionado verticalmente, dotado de terminal inferior tronco-cônico, dotado de abertura regulável na parte inferior do mesmo, visando o controle da taxa de injeção. Inicialmente, procedeu-se a calibração do injetor, para vazões constantes do gás de arraste, de modo a determinar a taxa média de injeção.

- i) Para a fusão do gusa utilizou-se cadinho de grafita com seguintes dimensões : diâmetro externo: = 85 mm; diâmetro interno = 75 mm e altura = 300 mm.
- ii) A temperatura do cadinho de grafita, onde promoveu-se a fusão do gusa, foi continuamente monitorada e controlada por um programa de computador desenvolvido pela Analógica, com a sensibilidade de 0,5°C.
- iii) As temperaturas de tratamento – controladas por computador e utilizando-se termopares Pt-(Pt/Rh 30%) -- foram 1300 e 1400°C.
- iv) Após atingida a temperatura de desejada para o experimento, fez-se a carga de gusa – cerca de 1,5 kg -- a qual foi acomodada na região isotérmica do cadinho.
- v) Para cada experimento procedeu-se a completa fusão do gusa, sob a atmosfera protetora de nitrogênio, para minimizar a oxidação do metal líquido pelo oxigênio da atmosfera.
- vi) Após completada a fusão do gusa, coletou-se amostra do metal líquido, através de tubo de sílica evacuado fabricado pela Foseco com vista na determinação dos teores iniciais de enxofre e de fósforo.
- vii) Após retirada a primeira amostra do gusa líquido, procedeu-se a injeção da mistura.
- viii) O reagente – mistura de carbonato de cálcio e carbonato de sódio -- convenientemente seco em estufa, foi injetado por meio de lança submersa de alumina revestida por uma camisa de carbetto de silício, com vistas a evitar a sua agressão pela escória.
- ix) Como gás de arraste, utilizou-se nitrogênio, cuja vazão foi controlada por meio de rotâmetros de 0 - 10 NI/min e 0 - 50 NI/min.
- x) As amostragens do metal líquido foram em número de seis, realizadas em intervalos de cinco em cinco minutos.
- xi) Para minimizar a perda de reagente, por projeção, principalmente, no momento de sua adição sobre a superfície do metal líquido, tampou-se a parte superior do cadinho de grafita, utilizando-se um tampão de carbetto de silício, com furo para a passagem da lança de injeção.
- xii) A duração de cada ensaio foi de 25 minutos.

xiv) A duração de cada ensaio foi de 25 minutos.

Observação: Como antecipação dos resultados obtidos, o que será abordado em detalhes no capítulo 6, deve-se ressaltar, neste interim, que análises químicas das amostras recolhidas mostraram que as mudanças de concentração de enxofre, silício, fósforo do gusa líquido relativas ao processo de injeção do reagente escolhido mostraram-se comparáveis àqueles obtidos quando da adição do reagente pelo topo do banho, sob as mesmas condições de temperatura e vazão de nitrogênio, mesma massa e composição de escória de topo gerada. Observou-se que a contribuição do reator transitório mostrou-se virtualmente nula, em virtude dos baixíssimos tempos de residências das partículas e bolhas nesta região do reator.

5.3 – Metodologia Industrial

No processo de injeção em panela industrial (borda livre média de 40cm de altura, capacidade média de 30 toneladas de gusa líquido, revestimento de refratário sílico–aluminoso, área nominal da interface metal-escória de 2.6m^2), misturas sintéticas à base de CaO foram injetadas por meio de lança submersa, a uma profundidade imersão média de 1,5m, utilizando-se nitrogênio como gás de arraste, com vazões médias de 18 – $22\text{Nm}^3/\text{h}$. Utilizou-se rotâmetros para a medida e controle da vazão de nitrogênio e termopar Platina-(Platina/Ródio) para a medida da temperatura inicial de tratamento = temperatura de vazamento do metal líquido na panela. A temperatura de tratamento variou entre 1280°C e 1450°C . Para a amostragem inicial e final do gusa líquido utilizou-se tubos de sílica evacuados fabricados pela Foseco, dentro de envoltório de papelão. O consumo específico de reagente variou entre 10 e 16kg/ tonelada de gusa. A distribuição granulométrica média do reagente à base de CaO compreendeu a faixa de 150 a 450 micras. O sistema de injeção da mistura sintética – mistura à base de CaO ou de CaO-Mg, consistiu-se de silo pressurizado dotado de válvula rotativa para o controle da

taxa de injeção do reagente. A duração de pré-tratamento variou de 10 a 15 minutos.

No caso de adição de reagente sobre a superfície do banho, promoveu-se a agitação deste último por intermédio de um fluxo de nitrogênio. Para medir-se a vazão do gás inerte utilizou-se rotâmetros e para a temperatura termopares Platina-(Platina/Ródio). Enquanto que para a amostragem inicial e final do gusa líquido, como no processo de injeção, propriamente dito, utilizou-se tubos de sílica à vácuo.

Dados de massa e composição de gusa tratado, massa e composição média da escória proveniente do alto-forno, temperatura inicial de tratamento, taxa de injeção, granulometria e composição do reagente ou massa total de reagente adicionado, vazão média do gás de inerte -- gás de arraste ou de borbulhamento -- foram fornecidos pelas usinas siderúrgicas envolvidas neste estudo. No que concerne a impureza a ser removida, apenas valores de concentração inicial e final puderam ser fornecidas. As concentrações intermediárias, entre a inicial e final, foram determinadas pelo modelamento matemático apresentado no capítulo IV.

As figuras 5.5 a 5.10 ilustram algumas características do processo de injeção de carga sólida em panelas, em escala industrial, quando do pré-tratamento do gusa líquido saturado em carbono (dessiliciação, dessulfuração e/ou desfosforação).

As condições de simulação e informações mais detalhadas do processo industrial de pré-tratamento do gusa por meio de injeção de carga sólida, em especial para o tratamento de dessulfuração de gusas saturados em carbono, bem como por simples adição do reagente sobre a superfície do metal líquido, em escala industrial, são apresentadas no próximo capítulo.

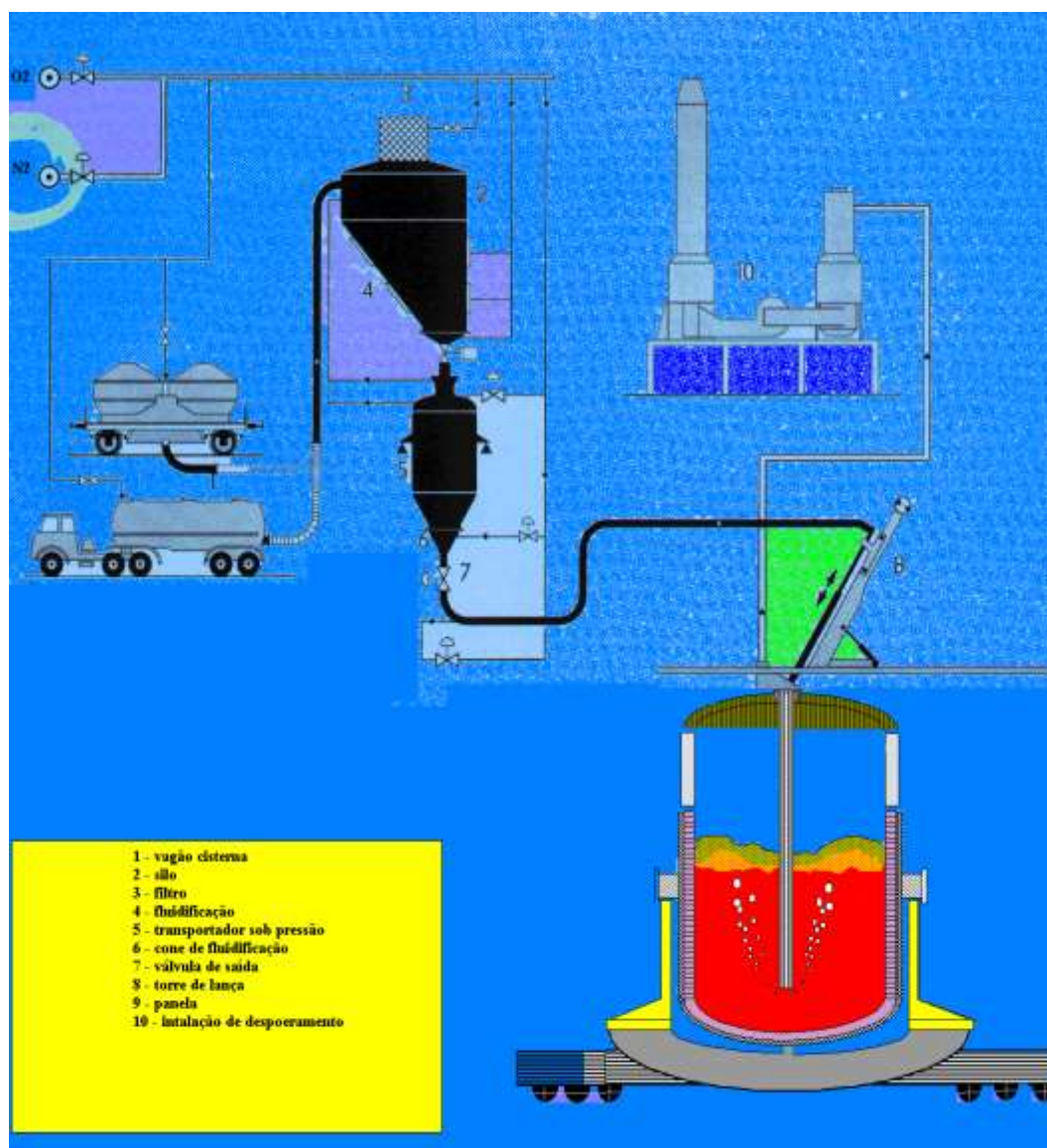


Figura 5.5 - Esquema de uma planta de pré-tratamento do gusa por injeção de reagente em panela industrial

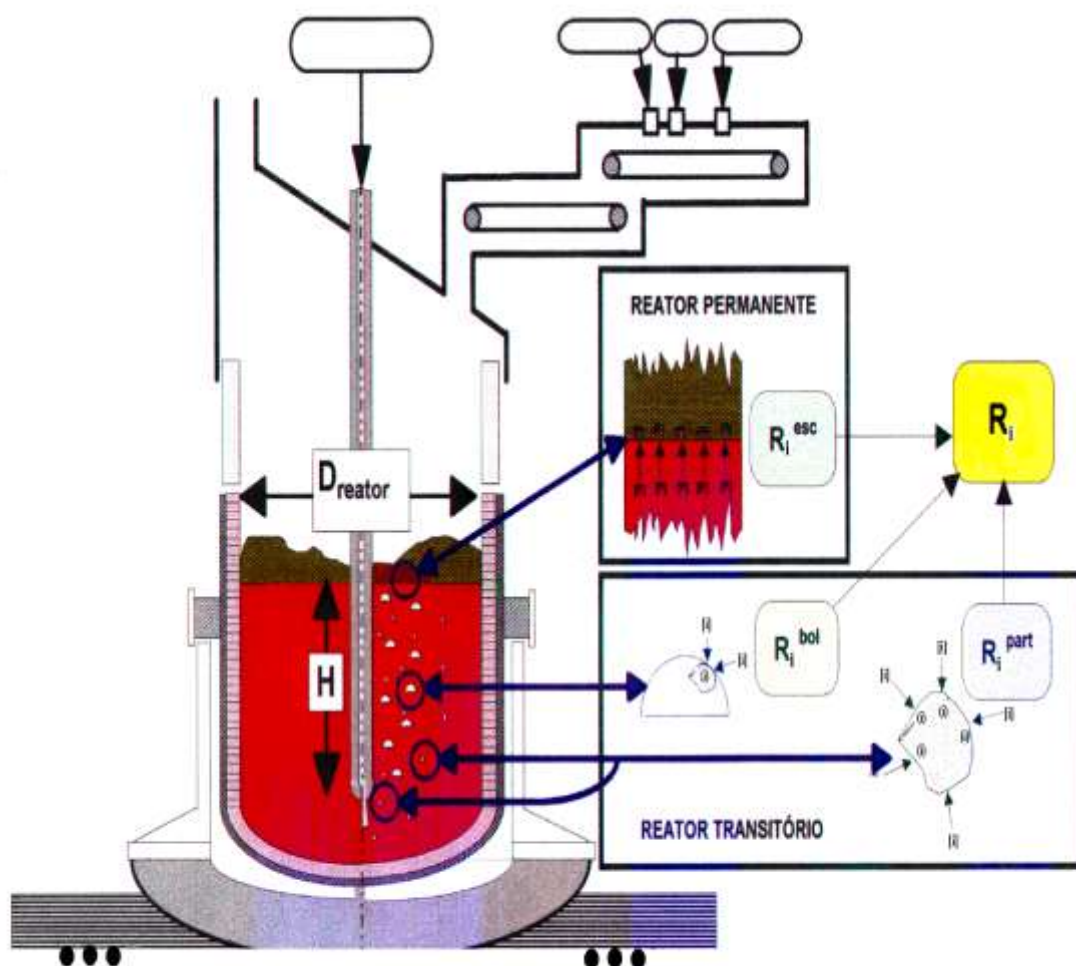


Figura 5.6 - Esquema do processo de injeção de reagentes por meio de lança submersa, em escala industrial

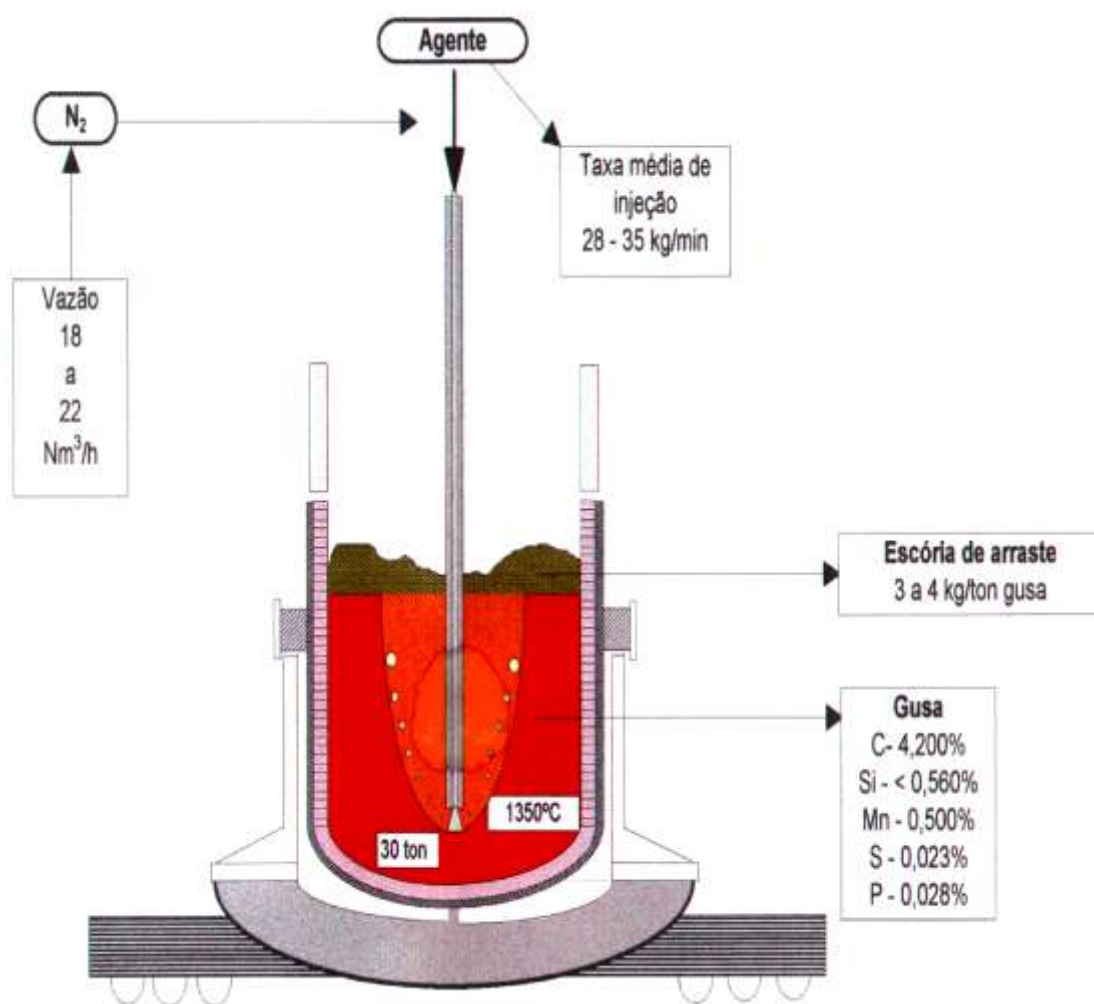


Figura 5.7 – Condições operacionais do processo de injeção, em escala industrial



Figura 5.8 – Vista parcial de uma instalação de pré-tratamento do gusa, em escala industrial



Figura 5.9 – Vista da panela de pré-tratamento do gusa durante a injeção de reagente

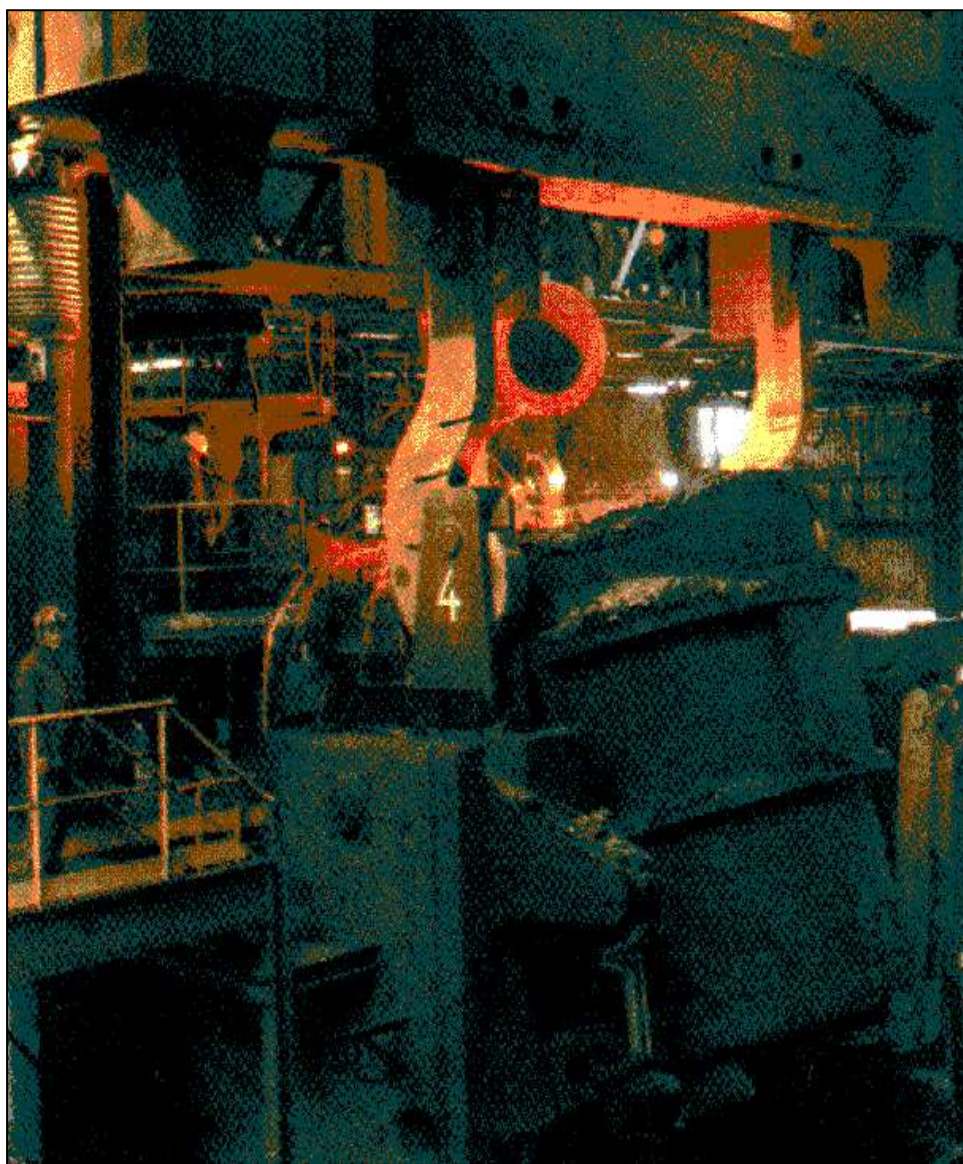


Figura 5.10 – Vista da panela de pré-tratamento do gusa por meio de injeção de reagente sintético, quando da remoção da escória de topo.

CAPÍTULO 6- Resultados e discussões

6.1 Dessulfuração e desfosforação simultâneas – Ensaios em laboratório.

Ensaios em escala de laboratório, num total de 60 experimentos, foram conduzidos para verificação dos efeitos da temperatura, consumo específico de reagente, vazão do gás inerte e composição da escória de topo sobre a eficiência de dessulfuração e desfosforação de gusa saturado em carbono, com baixo teor de silício. Para a experimentação foram utilizadas escórias -- $\text{CaO-Na}_2\text{O}$ -- adicionadas sobre a superfície do banho. As escórias, durante os tratamentos de dessulfuração e desfosforação conjuntas, apresentaram-se líquidas. As perdas de massa de escórias, induzida pelo fluxo gasoso e volatilização bem como a composição temporal das mesmas não puderam ser determinadas. Apesar da atmosfera de nitrogênio sobre o banho, não foi possível quantificar a intensidade de oxidação do último pela atmosfera, na região do olho da pluma gasosa, nem mesmo estimar seus efeitos sobre a dessulfuração e desfosforação.

Os resultados experimentais obtidos, como já mencionado no desfecho do capítulo 5, quando da injeção do reagente mostraram-se virtualmente similares aos obtidos quando da simples adição da mesma massa de reagente sobre a superfície do banho, em condições de idênticas temperaturas de tratamento e vazões de gás inerte – nitrogênio. Por isso, todos os experimentos foram considerados como sendo ocorridos apenas na região do reator permanente, em virtude dos baixíssimos tempos de residência as partículas e das bolhas na região do reator transitório. Em diversos ensaios, por meio de injeção do reagente, observou-se uma forte tendência à aglomeração daquele, causado essencialmente pelo elevado grau de finura do reagente, $< 100\text{mesh}$, provocando o entupimento da abertura regulável do injetor ou causando flutuações fortes na taxa de injeção. Estes ensaios foram desconsiderados.

As figuras 6.1 e 6.2 comparam as eficiências de dessulfuração e desfosforação experimental e prevista pelo modelamento matemático de reações acopladas na região do rea-

tor permanente, quando do uso de reagentes à base de $\text{CaO-Na}_2\text{O}$.

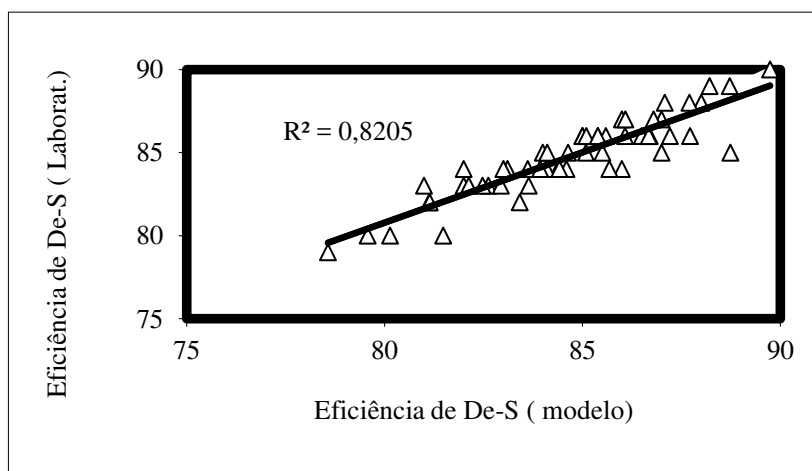


Figura 6.1 – Comparação entre os resultados experimentais de dessulfuração e previstos pelo modelo aplicado ao reator permanente.

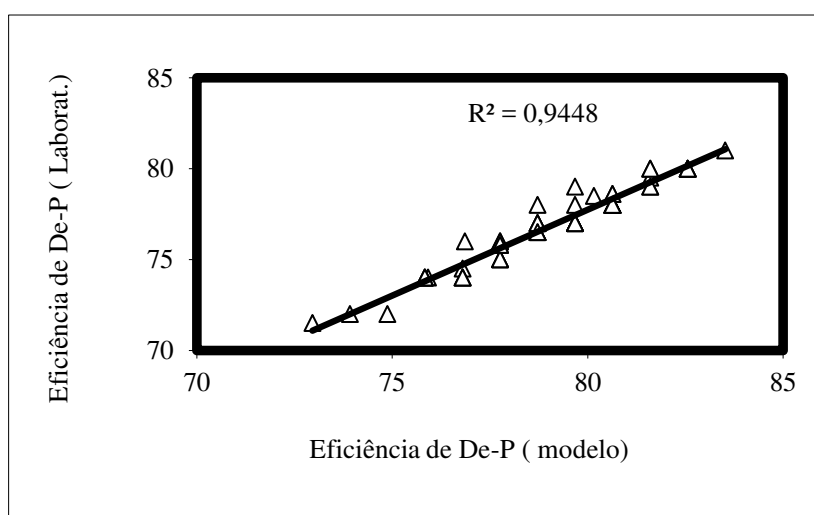


Figura 6.2 – Comparação entre os resultados experimentais de desfosforação e previstos pelo modelo aplicado ao reator permanente.

6.1.1 Efeito das condições operacionais sobre a desfosforação do gusa

Os resultados experimentais mostraram que maiores temperaturas de tratamento implicaram em menores eficiências de desfosforação, figura 6.3 em virtude da própria exotermicidade da reação e decréscimo na capacidade fosfídica da escória de topo. Deste modo, a elevação da temperatura de tratamento resultou em decréscimo do parâmetro termodinâmico característico relativo à desfosforação – (coeficiente de partição de fósforo x massa de escória) / massa de metal.

Similarmente, maiores vazões do gás inerte – nitrogênio -- mantendo as demais condições operacionais constantes, resultaram em maiores coeficientes de transferência de massa de fósforo através da interface metal-escória causados por maiores taxas de dissipação de energia, resultando, por conseguinte, em maiores desempenhos da reação de desfosforação, figura 6.4.

De modo semelhante, os resultados experimentais e previstos pelo modelo cinético indicaram que maiores quantidades de Na_2O na mistura bem como maiores quantidades de escória de topo, figuras 6.5 e 6.6, refletiram em maiores eficiências de desfosforação do gusa, em virtude tanto do abaixamento da concentração do íon fosfato na escória bem como do aumento da magnitude do parâmetro termodinâmico característico relativo à desfosforação do gusa -- (coeficiente de partição de fósforo x massa de escória) / massa de metal líquido.

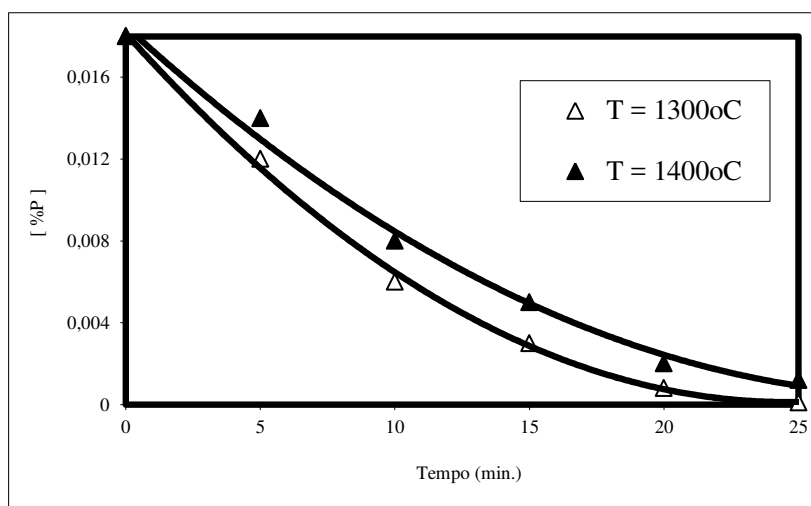


Figura 6. 3 – Efeito da temperatura sobre o desempenho médio da desfosforação do gusa por escórias CaO- Na₂O

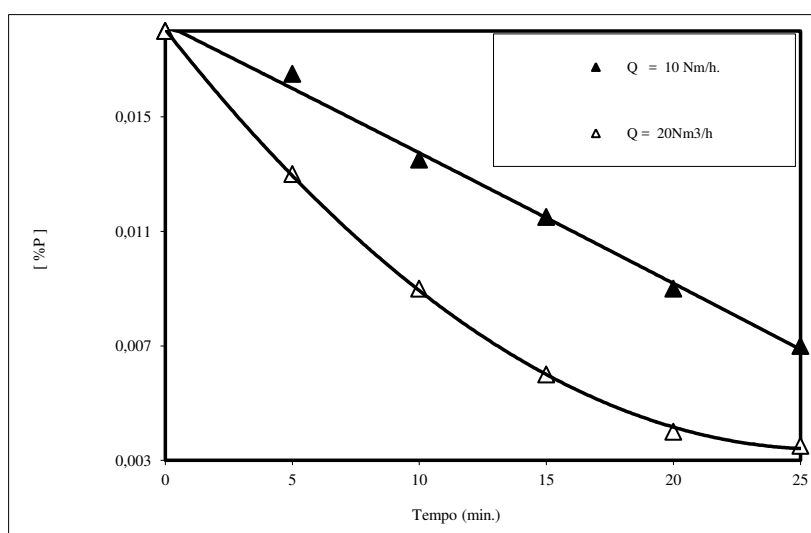


Figura 6. 4 – Efeito da vazão de gás inerte sobre o desempenho médio da desfosforação do gusa por escórias CaO- Na₂O

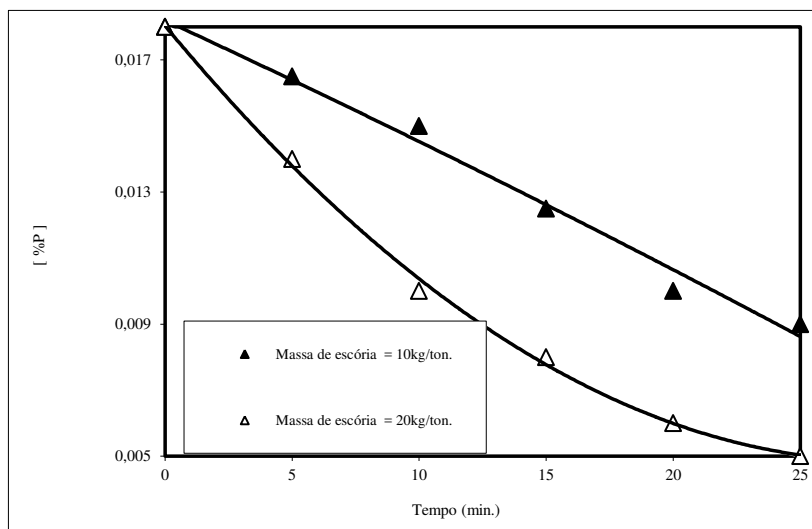


Figura 6. 5– Efeito da massa de escória de topo sobre o desempenho médio da desfosforação do gusa por escórias CaO-Na₂O

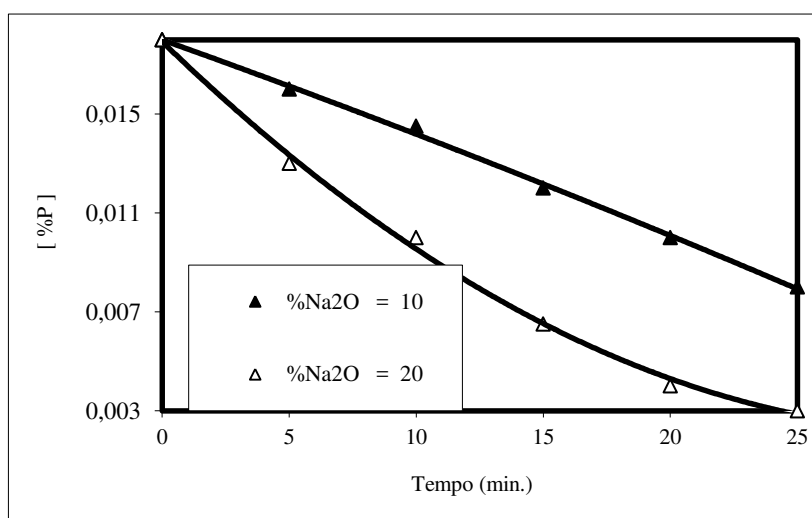


Figura 6. 6– Efeito da proporção relativa de Na₂O sobre o desempenho médio da desfosforação do gusa por escórias CaO- Na₂O

6.1.2 Efeito das condições operacionais sobre a dessulfuração do gusa

No que concerne à reação de dessulfuração do gusa, os resultados experimentais denotaram que o incremento na temperatura de tratamento, vazão do gás de agitação e massa e composição da escória de topo implicaram em crescimento da taxa de reação, figuras 6.7 a 6.10.

Os efeitos da elevação da temperatura bem como do teor de Na_2O induziram a elevação da capacidade sulfídica da escória, figura 6.7, portanto maiores valores do parâmetro termodinâmico característico relativo à dessulfuração – (coeficiente de partição de enxofre x massa de escória) / massa de metal.

Enquanto que, o aumento da vazão do gás inerte redundou em incremento do coeficiente de transferência de massa através da interface metal-escória ou o parâmetro cinético característico -- (coeficiente de transferência de massa de enxofre x área x tempo de tratamento) / volume de gusa tratado -- elevando sobremaneira a taxa de utilização do reagente adicionado figura 6.8.

Por outro lado, a elevação da massa efetiva de escória de topo e da proporção relativa de Na_2O , figura 6.9 e 6.10, implicaram em maiores desempenhos da dessulfuração. Tal fato pode ser atribuído a menores chances de saturação da escória em virtude do aumento da solubilidade e de menores atividades do íon sulfeto na escória bem como do incremento da magnitude do parâmetro termodinâmico característico relativo à dessulfuração – (coeficiente de partição de enxofre x massa de escória) / massa de metal.

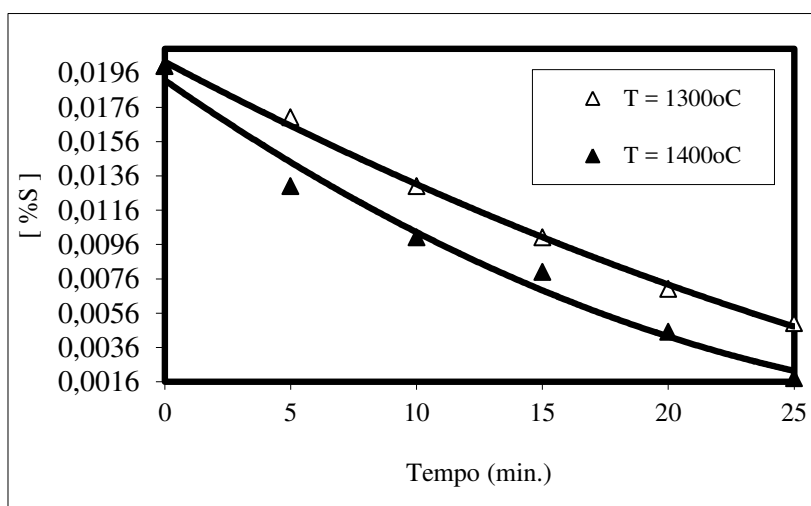


Figura 6. 7– Efeito da temperatura sobre a taxa de dessulfuração do gusa por meio de escória de topo constituída de CaO-Na₂O

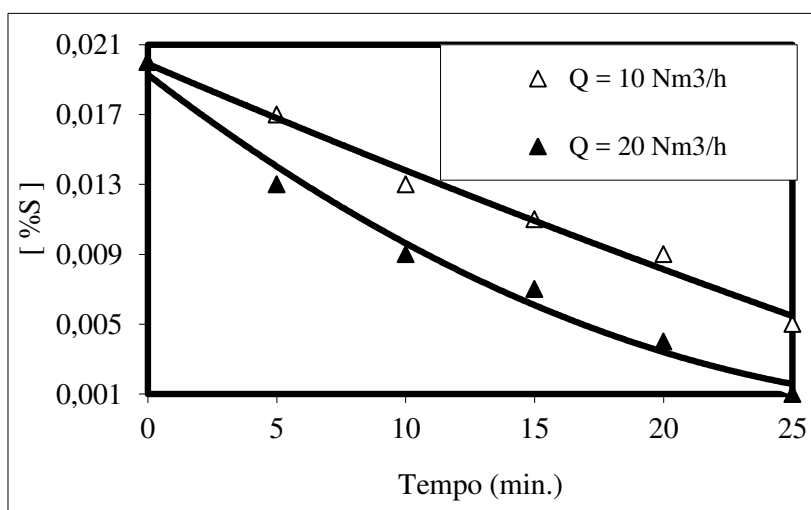


Figura 6.8– Efeito da vazão de gás inerte sobre a taxa de dessulfuração do gusa por meio de escória de topo constituída de CaO-Na₂O

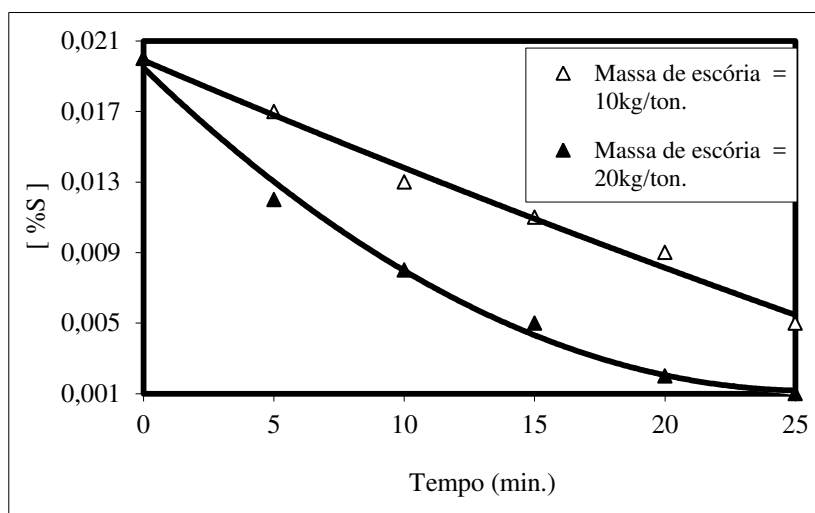


Figura 6.9 – Efeito da massa de escória de topo sobre a taxa de dessulfuração do gusa por meio de escória de topo constituída de $\text{CaO-Na}_2\text{O}$

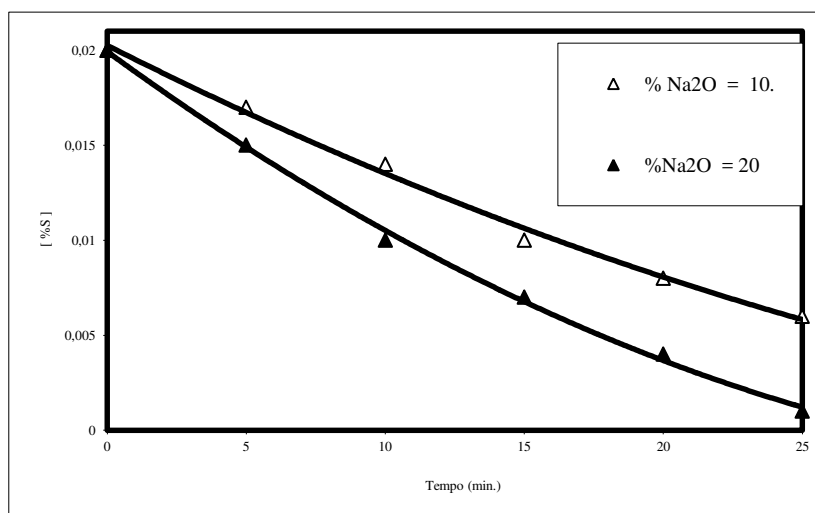


Figura 6.10 – Efeito da composição da escória sobre a taxa de dessulfuração do gusa por meio de escória de topo constituída de $\text{CaO-Na}_2\text{O}$

6.2 Simulação do pré-tratamento do gusa em painéis industriais por adição de reagente pelo topo, sob condições de agitação por fluxo de gás inerte

Para a predição de resultados teóricos foram consideradas as seguintes condições:

Tabela VI.1 – Condições operacionais para o pré-tratamento do gusa		
Temperatura de tratamento, °C		1300
Vazão de gás inerte, Nm ³ /h		21
Massa de gusa líquido, ton.		28
Massa de escória de topo, kg/ton. de gusa		50
Composição da escória de topo	%CaO	50
	%Na ₂ O	10
	%SiO ₂	10
	%carepa	30
Composição do gusa	%C	4,2
	%Si	0,26
	%S	0,032
	%P	0,028
	%Mn	0,020

Os efeitos da intensidade do fluxo gasoso, temperatura de tratamento, quantidade e composição da escória de topo sobre as distribuições de fósforo, enxofre, silício e manganês entre o gusa líquido e a escória são discutidos. A luz do modelo cinético de reações acopladas na região do reator permanente desenvolvido no capítulo 4. As figuras 6.11 a 6.13 comparam as eficiências de dessulfuração, desfosforação e dessiliciação do gusa industrial e prevista pelo modelo cinético, aplicado ao reator permanente.

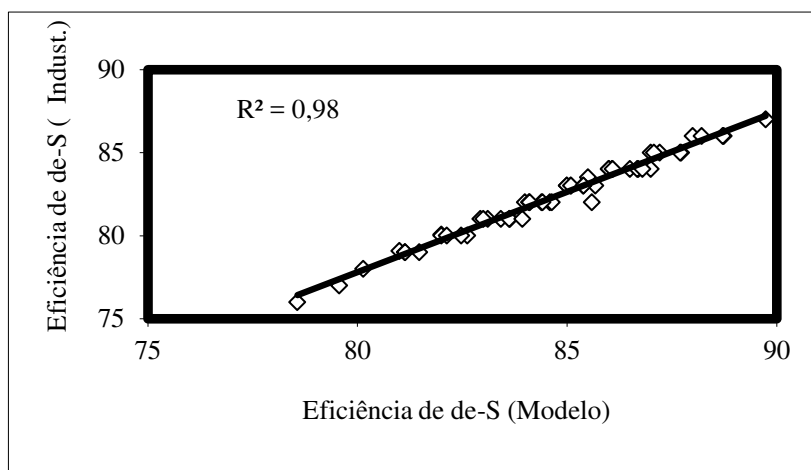


Figura 6. 11– Comparação entre a eficiência de dessulfuração prevista pelo modelo cinético e a eficiência obtida em escala industrial

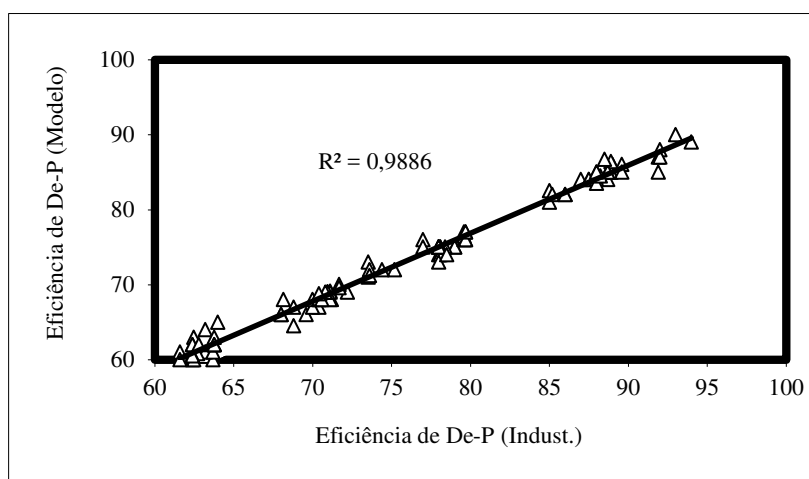


Figura 6.12 - Comparação entre a eficiência de desfosforação prevista pelo modelo cinético e a eficiência obtida em escala industrial

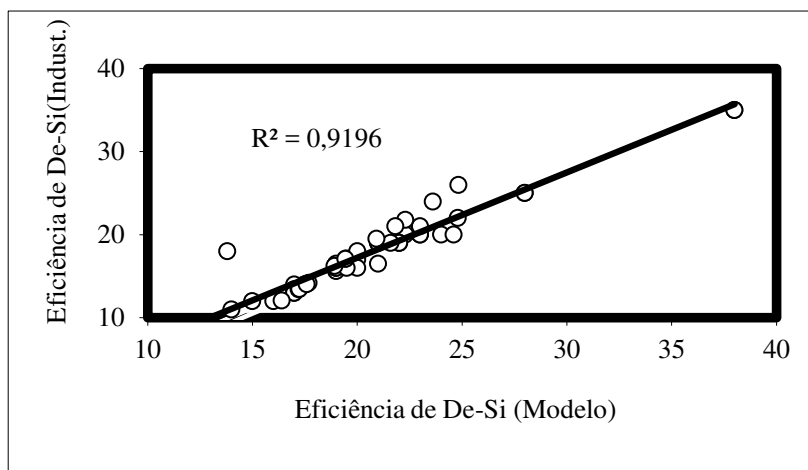


Figura 6.13- Comparação entre a eficiência de desfosforação prevista pelo modelo cinético e a eficiência obtida em escala industrial

6.2.1 Efeito da vazão do gás inerte sobre performance do processo

Os efeitos do fluxo gasoso para a agitação do banho manifestaram-se principalmente em aumentos dos coeficientes de transferência de massa das espécies através das camadas limites adjacentes à interface metal-escória, melhorando sobremaneira o desempenho do processo de pré-tratamento do gusa.

Resultados da simulação do processo industrial mostraram que o aumento da vazão do gás inerte por meio de lança submersa – nitrogênio – resultou em aumento da taxa de dessiliciação do gusa figura 6.14. O aumento da vazão do gás inerte de 21 para 42Nm³/h causou um aumento da eficiência de dessiliciação de 89 para 95%. No entanto o aumento na taxa de injeção de nitrogênio implicou em diminuição da taxa de desfosforação do gusa, figura 6.15, de modo que para vazões de 21 para 42Nm³/h, as eficiências de desfosforação foram 2,5 e 1,8, respectivamente. A habilidade de reversão de fósforo da escória para o metal líquido, ao longo do tratamento, mostrou-se aumentada pelo

aumento do fluxo do gás de agitação do banho. O modelo sugere que tal fato deveu-se à diminuição da concentração de oxigênio dissolvido no gusa líquido e pelo aumento da taxa de dessiliciação.

A taxa de dessulfuração do gusa mostrou-se aumentar com a elevação da vazão do gás inerte, figura 6.16, como resultado da diminuição da concentração de oxigênio na interface de reação metal-escória bem como pelos benefícios cinéticos causados. Por outro lado, o aumento da vazão do gás inerte incorreu em diminuição da taxa de distribuição de manganês entre o metal-líquido e a escória de topo. As eficiências de dessulfuração foram 63 e 66% para vazões de 21 e 42Nm³/h, respectivamente. No entanto, maiores vazões do gás inerte implicaram em maiores habilidades de reversão de fósforo da escória para o metal líquido, em virtude do aumento da taxa de dessiliciação do gusa. Por outro lado, maiores vazões de gás inerte implicaram em diminuição da taxa de remoção de manganês do banho, figura 6.17, pelo mesmo motivo.

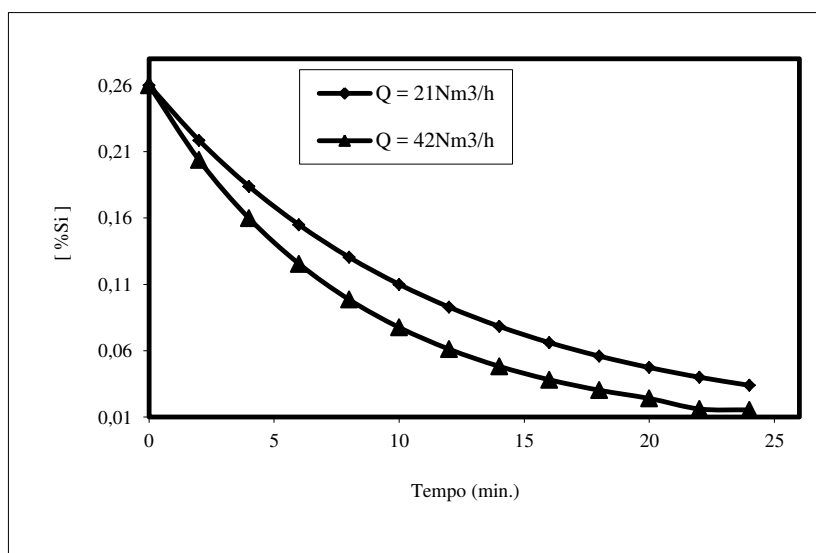


Figura 6.14 – Efeito da vazão de gás inerte sobre a dessiliciação do gusa

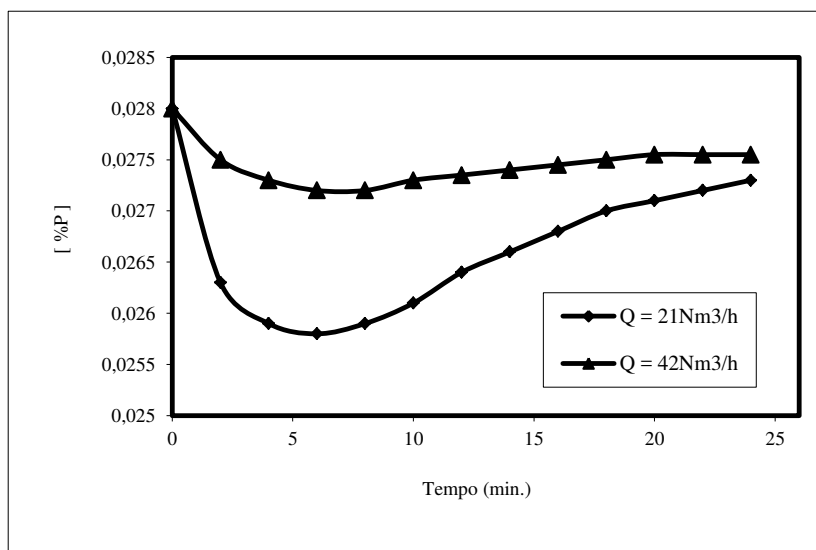


Figura 6.15 – Efeito da vazão de gás inerte sobre a desfosforação do gusa

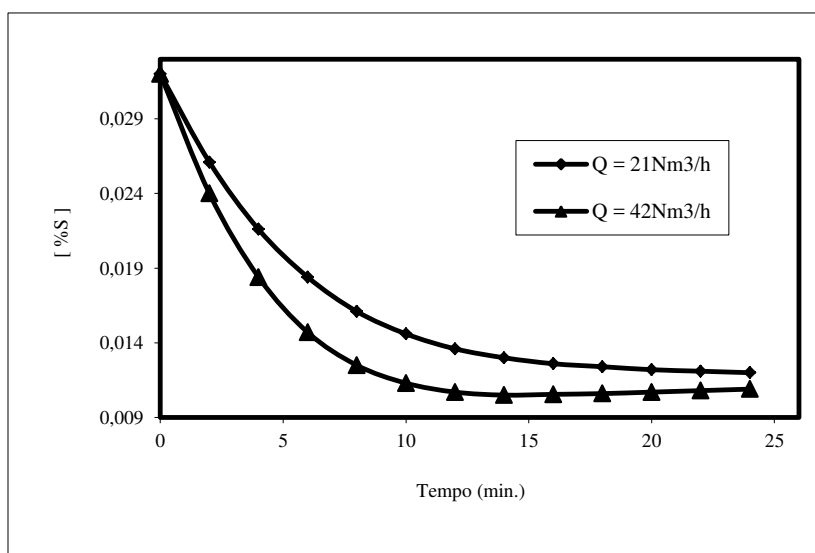


Figura 6.16 – Efeito da vazão de gás inerte sobre a dessulfuração do gusa

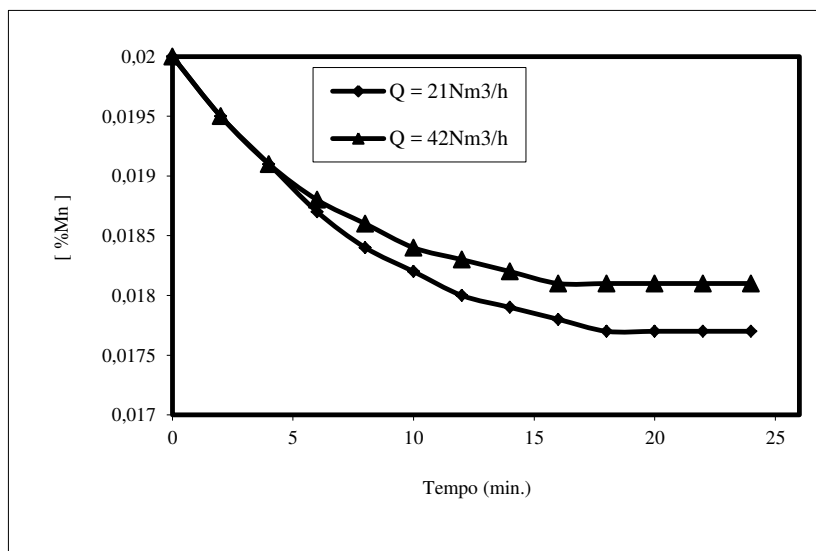


Figura 6.17 – Efeito da vazão de gás inerte sobre a distribuição de Mn entre o metal líquido e a escória de topo.

6.2.2 Efeito da temperatura sobre o desempenho do processo

Sabe-se que mudanças na temperatura de tratamento afetam termodinâmica, cinética e economicamente o processo de pré-tratamento do gusa ou de refino do aço, quer acelerando certas reações – dessulfuração -- retardando outras – dessiliciação, desfosforação, entre outras, e, em especial, podendo modificar o domínio de estabilidade de escória líquida além de afetar fortemente a taxa de escorificação das partículas do reagente injetado e intensificar a agressão do revestimento refratário da panela ou do carro-torpedo pela escória de topo. Um modelo para o comportamento térmico do reator, durante o tratamento de dessulfuração do gusa, é apresentado em detalhes no apêndice 3. Este mesmo modelo pode ser convenientemente adaptado para prever o comportamento térmico do processo de dessiliciação ou de desfosforação. Tal assertiva será abordada em trabalhos posteriores.

Dos resultados preditos pelo do modelamento matemático apresentado no capítulo 4, pôde-se observar que o aumento da temperatura de tratamento do gusa traduziu em diminuição da taxa de dessiliciação do gusa, figura 6.18. A eficiência de dessiliciação do metal líquido decresceu de 89 para 79%, para as temperaturas de 1300 e 1400°C, respectivamente. Similarmente, a elevação da temperatura de tratamento resultou em diminuição da eficiência de desfosforação bem como em maiores chances de reversão de fósforo da escória de topo para o metal líquido, figura 6. 19. Para temperatura de 1300 e 1400°C, os tempos de início da reversão de fósforo da escória de topo para o metal líquido foram 7 e 2 minutos, respectivamente. Para estas temperaturas, a eficiência de desfosforação foram 2,1 e 1,5%, para esse mesmo intervalo de tempo, respectivamente.

Por outro lado, como esperado, a taxa de dessulfuração do gusa mostrou-se fortemente afetada pela elevação da temperatura, resultando em menores teores residuais de enxofre no gusa, figura 6.20. Tal fato pôde ser essencialmente atribuído ao aumento da capacidade sulfídica da escória de topo com a temperatura e à endotermicidade da reação de dessulfuração, propriamente dita. A eficiência de dessulfuração foi 63 e 79%, para temperaturas de 1300 e 1400°C, respectivamente. Ao contrário da reação de dessulfuração, a elevação da temperatura do metal líquido implicou em diminuição da distribuição de manganês entre o metal líquido e a escória de topo, figura 6.21 A eficiência de remoção do manganês do banho metálico decresceu com a elevação da temperatura inicial de tratamento, sendo 11 e 8%, para as temperaturas de 1300 e 1400°C, respectivamente.

Os resultados das simulações do processo de pré-tratamento do gusa, por simples adição da mistura sintética considerada, indicaram que a eficiência de descarburização do metal líquido mostrou-se pouco significativa.

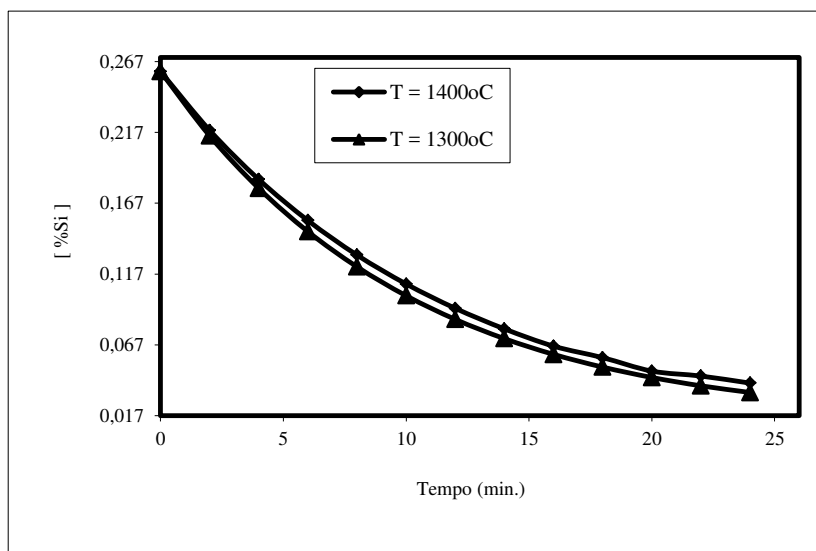


Figura 6. 18 – Efeito da temperatura de tratamento sobre a dessiliciação do gusa

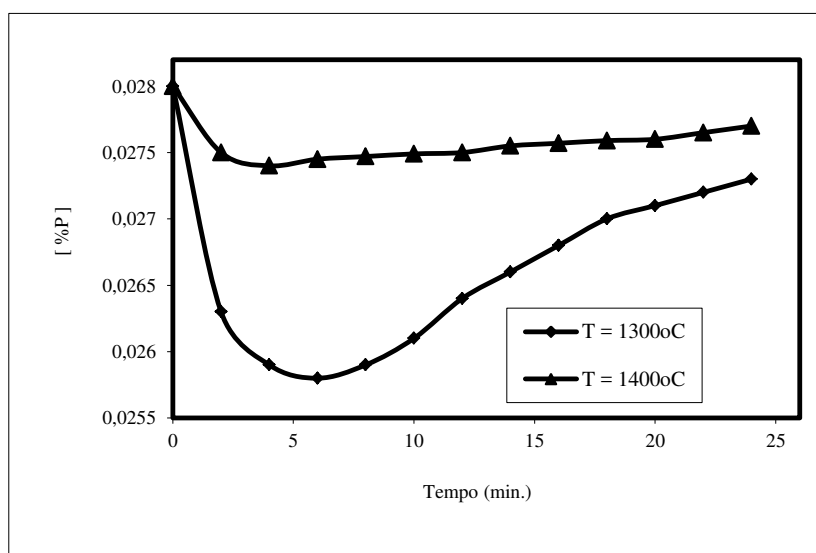


Figura 6.19– Efeito da temperatura de tratamento sobre a desfosforação do gusa

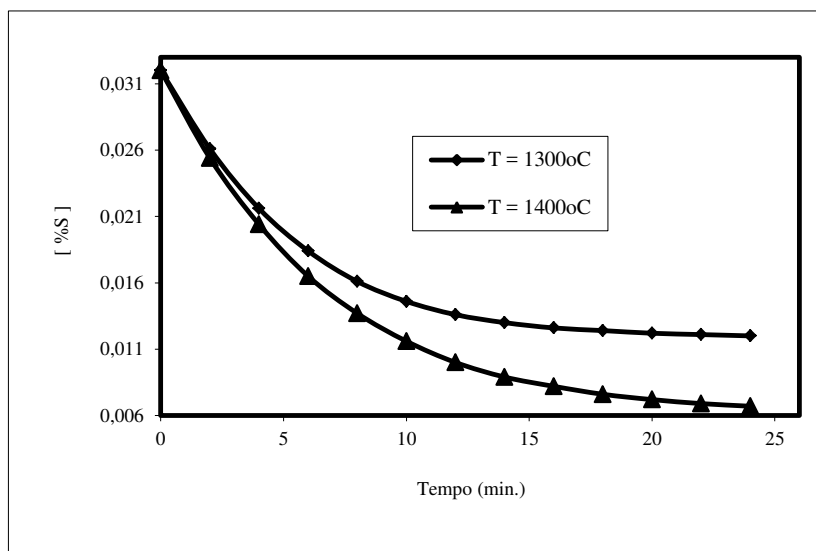


Figura 6.20 – Efeito da temperatura de tratamento sobre a dessulfuração do gusa

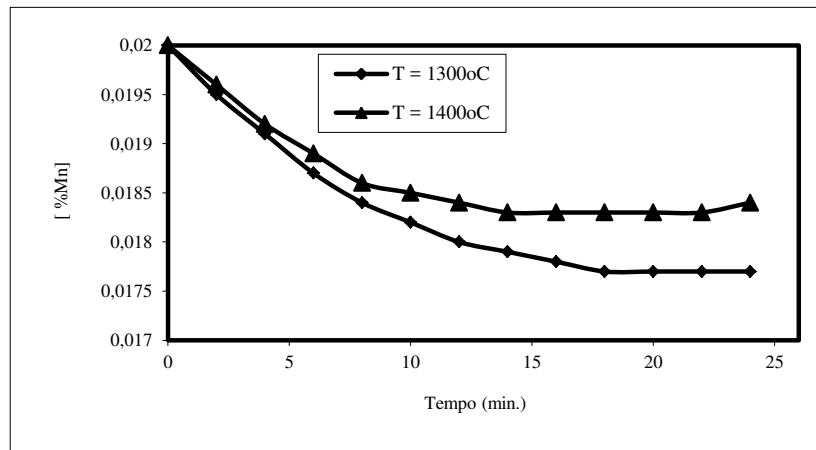


Figura 6.21 – Efeito da temperatura de tratamento sobre a distribuição de Mn entre o metal líquido e a escória de topo.

6.2.3 Efeito da massa de escória de topo sobre a performance do processo

Sabe-se que o desempenho da operação de pré-tratamento do gusa é função da quantidade de escória de topo utilizada, embora o aumento da massa de escória formada seja um parâmetro termodinamicamente plausível, contudo indesejável na prática industrial, uma vez que geralmente implicam em maiores perdas térmicas e metálicas, bem como em desvantagens econômicas.

Maiores quantidades do agente adicionado implicaram em maiores eficiências de dessiliciação, desfosforação, dessulfuração e distribuições de manganês entre a escória de topo e o metal líquido. Maiores quantidades de escória de topo traduziram-se em um tênue aumento do desempenho da dessiliciação do gusa, figura 6.22. Este efeito mostrou-se pronunciado nos momentos iniciais do tratamento. Para quantidades de 50 e 100kg de escória/ton. de gusa, a eficiência de dessiliciação foi 89 e 94%, respectivamente. No entanto, a eficiência de desfosforação do gusa líquido mostrou-se fortemente aumentada pelo aumento da quantidade de reagente adicionado sobre a superfície do metal líquido, figura 6.23 A eficiência da reação de desfosforação, para 50 e 100kg de escória/ton. de gusa, elevou de 2 para 61%, respectivamente. A reversão de fósforo da escória para o metal líquido mostrou-se mais favorável para menores quantidades de escória de topo, em virtude da maior habilidade de saturação da escória em íon fosfato. A eficiência de dessulfuração sofreu um aumento pouco pronunciado com a elevação da massa de escória, figura 6.24. A eficiência de dessulfuração, para 50 e 100kg de escória/ton. de gusa, foi cerca de 62 e 64, respectivamente. Nos instantes iniciais do tratamento, os efeitos da massa de escória de topo sobre a taxa de dessulfuração mostrou-se indiferente. A distribuição de manganês entre o metal líquido e a escória de topo cresceu com o aumento da massa de escória adicionada sobre a superfície do metal líquido, de modo mais pronunciado comparativamente com a dessulfuração, figura 6.25. Para quantidades de 50 e 100kg de escória/ton. de gusa, a eficiência de remoção de manganês do metal líquido variou de 11 para 23%, respectivamente.

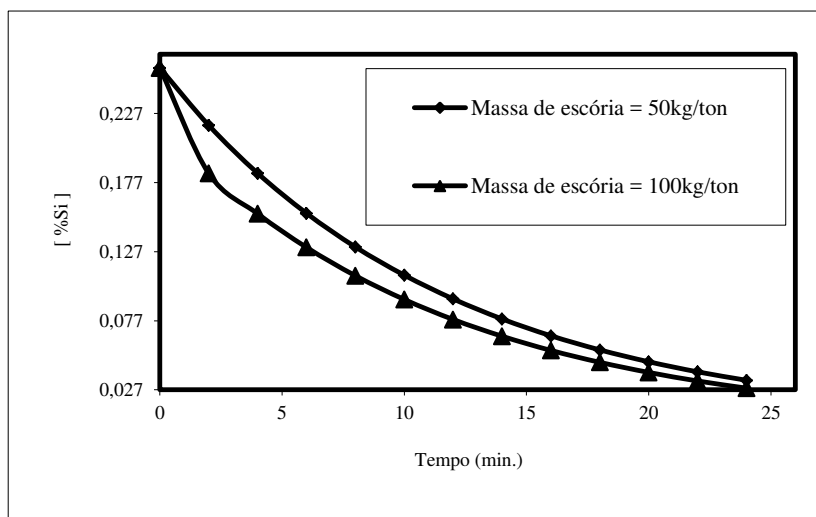


Figura 6.22 – Efeito da massa de escória de topo sobre a dessiliciação do gusa

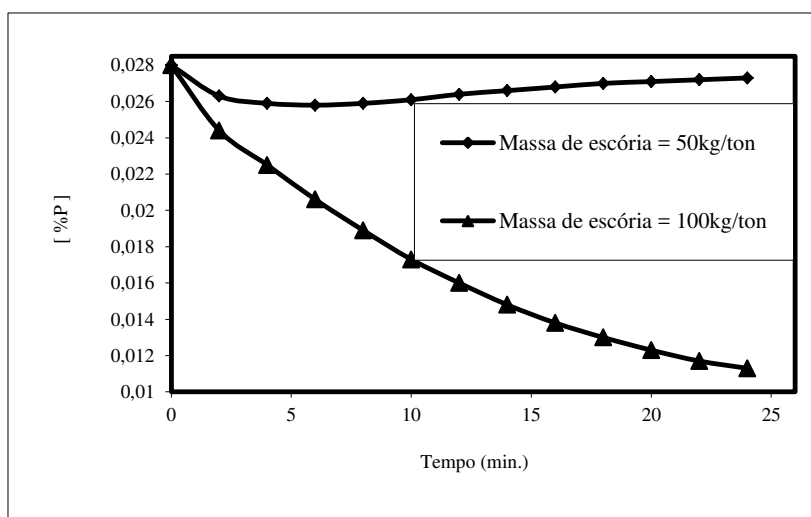


Figura 6.23 – Efeito da massa de escória de topo sobre a desfosforação do gusa

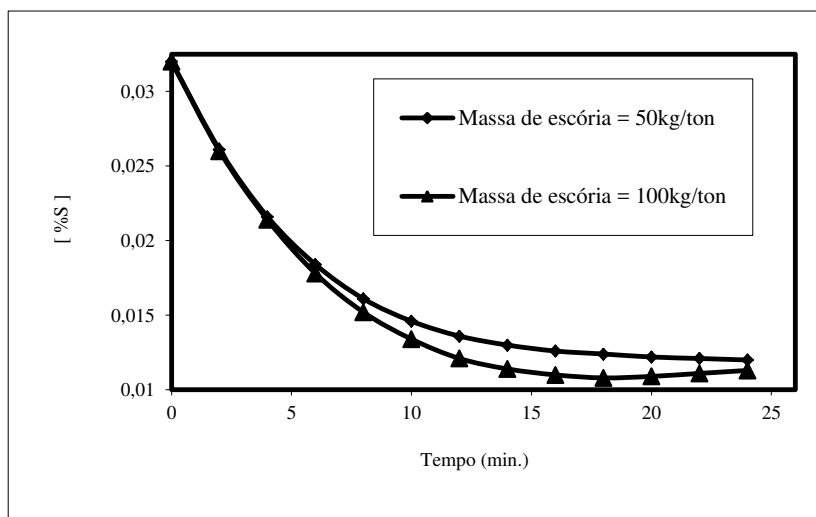


Figura 6.24 – Efeito da massa de escória de topo sobre a dessulfuração do gusa

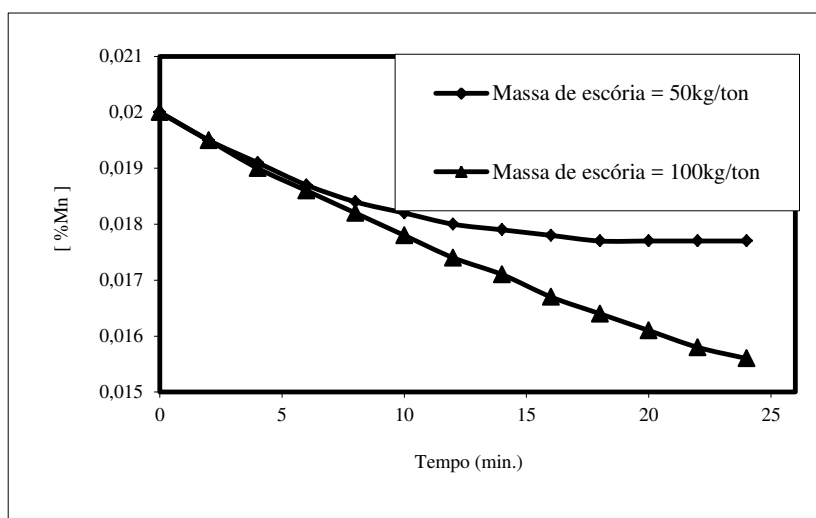


Figura 6.25 – Efeito da massa de escória de topo sobre a distribuição de Mn entre o metal líquido e a escória de topo.

6.2.4 Efeito da substituição do CaO pelo Na₂O da escória sobre a performance do processo

A substituição do CaO da escória de topo pelo Na₂O, embora resulte em impactos deletérios ao meio ambiente e desgaste do revestimento refratário, implicou em aumento da basicidade ótica e de fluidez da escória de topo, favorecendo termodinamicamente, as reações de desfosforação e dessulfuração. Este efeito benéfico é atribuído ao aumento do campo de estabilidade de escórias líquidas bem como ao aumento das capacidades sulfídica e fosfática da escória de topo. Sabe-se que a presença e o aumento do teor deste óxido alcalino na escória de topo propiciam a ocorrência da remoção simultânea de enxofre e fósforo do gusa líquido, especialmente, em baixas temperaturas de tratamento, 1250 – 1350°C. No entanto, resultados obtidos mostraram que o efeito desta variável sobre a dessiliciação do gusa não se mostrou evidente, figura 6.26.

Por outro lado, maiores quantidades de CaO substituído pelo Na₂O resultaram em maiores taxas de desfosforação do metal líquido, figura 6.27, além de aumentar o tempo de início da reversão de fósforo da escória de topo para o gusa. Sob o prisma puramente termodinâmico, uma pequena elevação da massa de escória de topo, como evidenciado previamente, poderia ser uma técnica de retardar o fenômeno de reversão de fósforo da escória para o metal líquido. No entanto, esta alternativa incorre em desvantagens econômica e ambiental.

Maiores quantidades relativas de Na₂O na escória refletiram em maiores taxas de dessulfuração, figura 6.28, em virtude do aumento da capacidade sulfídica da escória de topo, principalmente, após 5 minutos de tratamento. A taxa de remoção do Mn do banho para escória mostrou-se elevada fracamente pela substituição do CaO pelo Na₂O, figura 6.29.

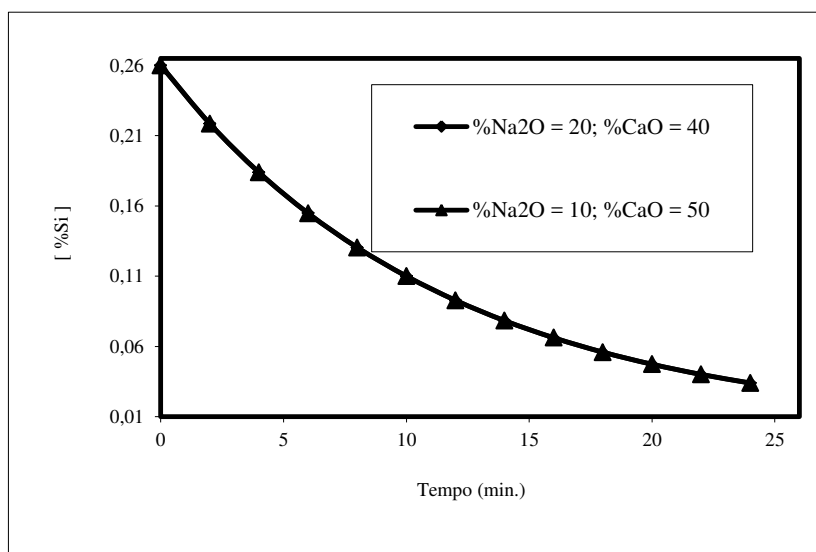


Figura 6.26 – Efeito do teor de Na₂O da escória de topo sobre a dessiliciação do gusa

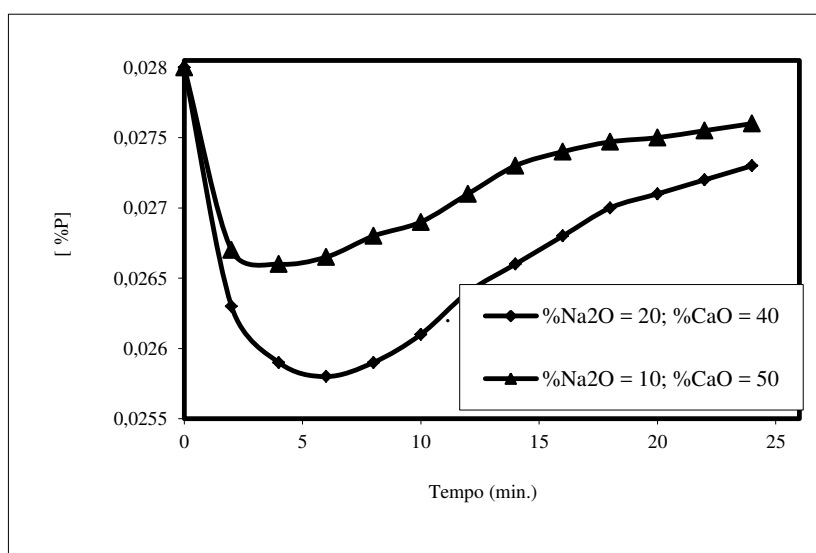


Figura 6.27 – Efeito do teor de Na₂O da escória de topo sobre de desfosforação do gusa

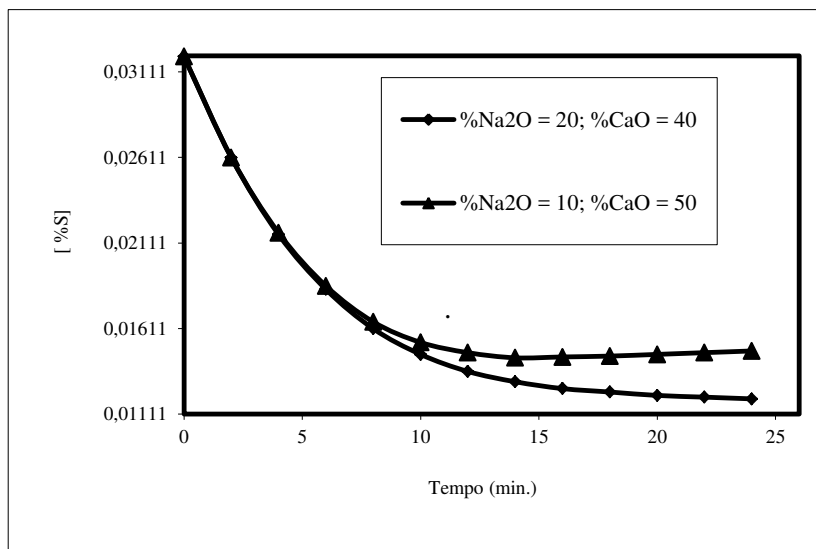


Figura 6.28 – Efeito do teor de Na₂O da escória de topo sobre a dessulfuração do gusa

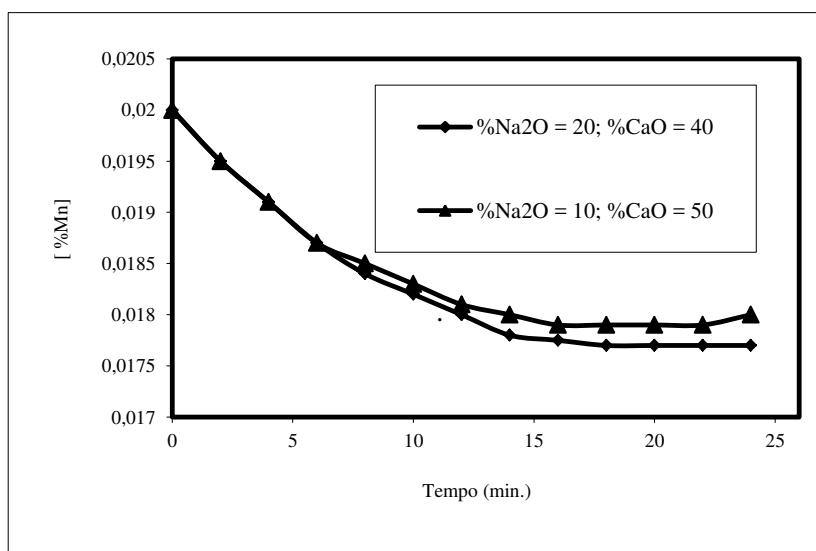


Figura 6.29 – Efeito do teor de Na₂O da escória de topo sobre a distribuição de Mn entre o metal líquido e a escória.

6.2.5 Efeito da substituição de carepa por Na_2O da escória sobre a performance do processo

A carepa, além de escorificante, apresenta-se como um sub-reagente oxidante barato e abundante, perfeitamente aplicável aos tratamentos de dessiliciação e desfosforação do gusa.

Resultados da simulação de processo industrial apontaram que o aumento do teor de Na_2O em detrimento do carepa refletiu em diminuição da taxa de dessiliciação, em especial após 10 minutos de tratamento, figura 6.30. A eficiência de dessiliciação decresceu de 89 para 76%, quando o teor de Na_2O variou de 10 para 20%, em detrimento do teor de carepa da escória de topo. Similarmente, observou-se que a substituição da carepa pelo Na_2O da escória resultou em decréscimo da taxa de desfosforação do gusa, figura 6.31 pelo mesmo motivo acima explicitado. Para teores de 10 e 20% de Na_2O , a eficiência de desfosforação decresceu de 2 para 0,17%, respectivamente. A habilidade de reversão de fósforo da escória de topo para o metal líquido mostrou-se favorecida pelo aumento do Na_2O em detrimento dos óxidos de Fe da escória de topo. Em contrapartida, a taxa de dessulfuração do gusa mostrou-se beneficiada pela substituição do carepa pelo Na_2O da escória, figura 6.32 após 5 minutos de tratamento, em decorrência do aumento do coeficiente de partição de enxofre entre a escória de topo e o metal líquido. Para concentrações de 10 e 20% de Na_2O , em detrimento do carepa da escória, a eficiência de dessulfuração variou de 63 e 89%, respectivamente. Pôde-se observar que, maiores relações Na_2O /carepa implicaram em menores taxas de partição de manganês entre o metal líquido e a escória de topo, figura 6.33, além do favorecimento da habilidade de reversão deste componente da escória para o metal. Para teores de Carepa de 10 e 20%, em detrimento da carepa, a eficiência de remoção do manganês do banho foi de 2 e 12%, respectivamente.

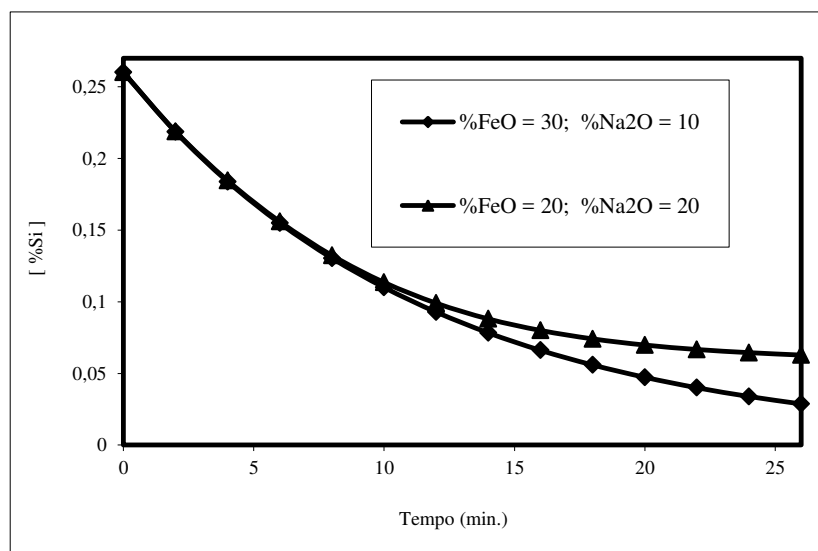


Figura 6.30 – Efeito da substituição da carepa pelo Na₂O da escória de sobre a taxa de dessiliciação do gusa

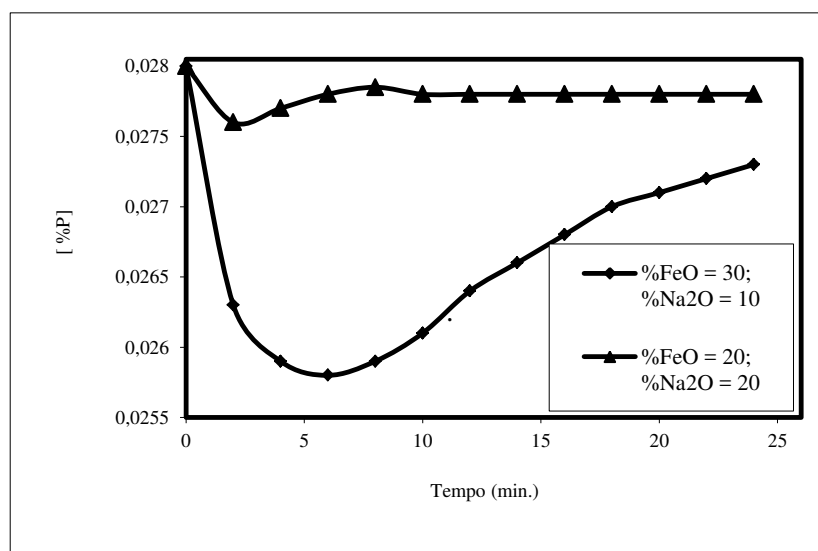


Figura 6.31– Efeito da substituição da carepa pelo Na₂O da escória sobre a taxa de desfosforação do gusa

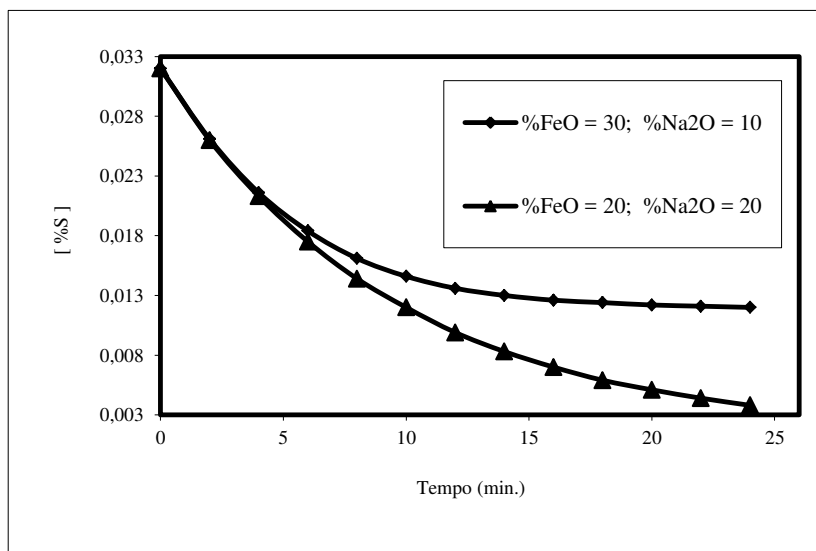


Figura 6.32 – Efeito da substituição da carepa pelo Na₂O da escória sobre a taxa de dessulfuração do gusa

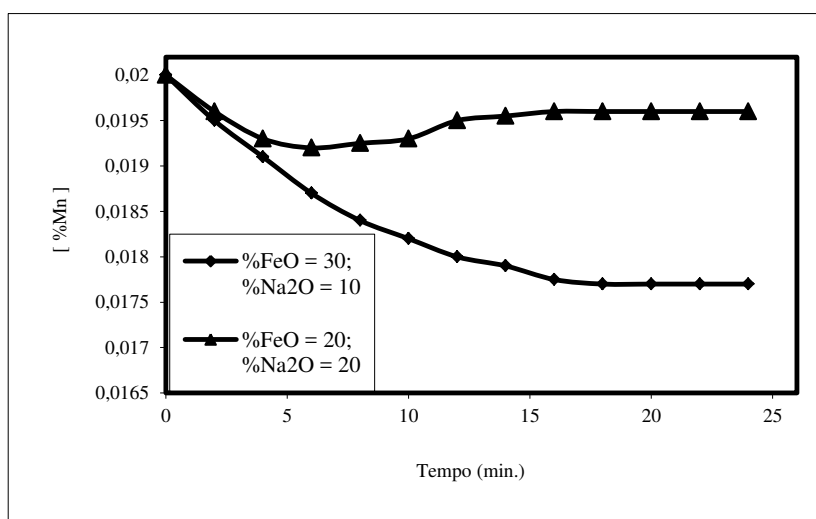


Figura 6.33 – Efeito da substituição da carepa pelo Na₂O da escória sobre a taxa de distribuição de Mn entre o metal líquido e a escória de topo

6.2.6 Efeito da substituição do CaO pelo carepa sobre a performance do processo

Resultados de simulação mostraram que o efeito da elevação do teor de carepa da escória de topo sobre a dessiliciação não se mostrou evidente, figura 6.34. A eficiência de dessiliciação manteve-se virtualmente em 89%, quando o teor de carepa da escória, em detrimento do CaO, variou de 30 para 40%. Ao contrário a taxa de desfosforação do gusa mostrou-se fortemente influenciada pelo aumento da proporção relativa à carepa da escória de topo, figura 6.35. Para teores de 30 e 40% de carepa, a eficiência de desfosforação variou de 2 para 5%, respectivamente. Pôde-se, outrossim, observar que o aumento desse componente implicou em menores habilidades de reversão de fósforo da escória para o metal líquido bem como em maiores eficiências de desfosforação ao término do tratamento.

Em contrapartida, maiores teores iniciais de carepa da escória de topo, e consequentemente menores concentrações de CaO, resultaram em menores taxas de dessulfuração do gusa, figura 6.36, em virtude do decréscimo do coeficiente de partição de enxofre entre o metal líquido e a escória. Por isso, como era de se esperar, que maiores teores deste componente na escória de topo implicaram em aumento da reversão de enxofre da escória para o metal líquido. Para teores de carepa de 30 e 40%, a eficiência de dessulfuração foi 63 e 27%, respectivamente. No entanto, maiores taxas de distribuição de manganês entre o metal líquido e a escória puderam ser alcançadas com a elevação do teor de carepa da escória de topo, figura 6.37. Para estes teores de carepa na escória de topo, a eficiência de remoção do manganês do metal líquido foi de 11 e 17%, respectivamente.

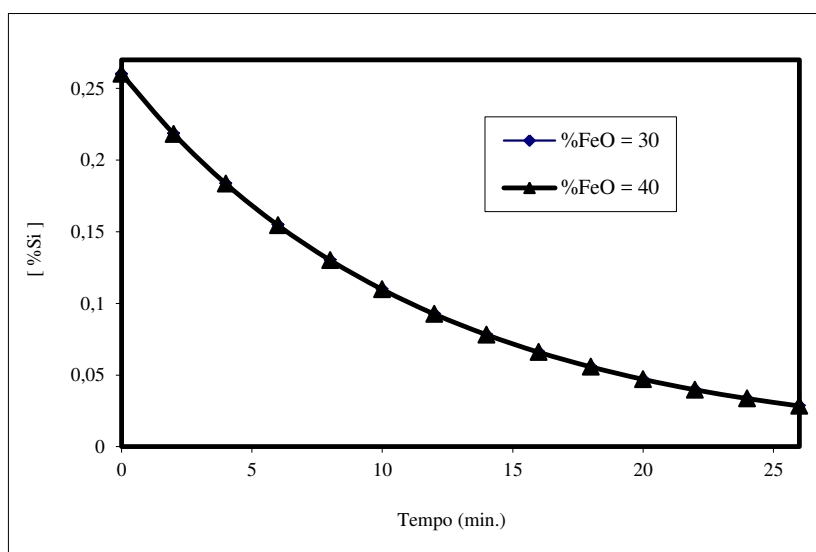


Figura 6.34 – Efeito do teor de carepa da escória de topo sobre a dessiliciação do gusa

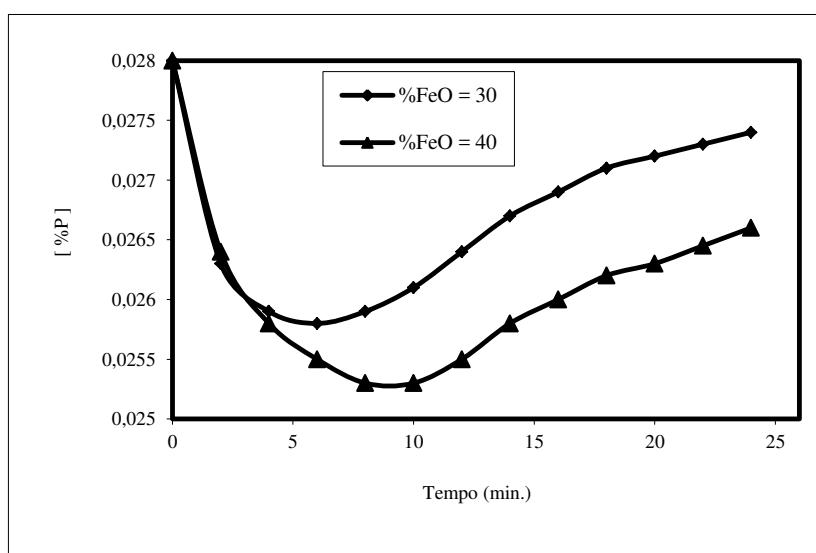


Figura 6.35 – Efeito do teor de carepa da escória de topo sobre a desfosforação do gusa

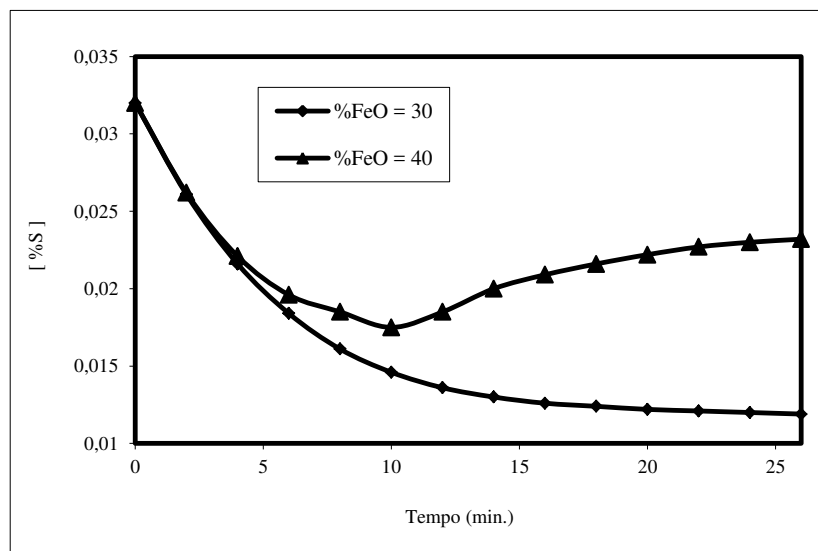


Figura 6.36 – Efeito do teor de carepa da escória de topo sobre a dessulfuração do gusa

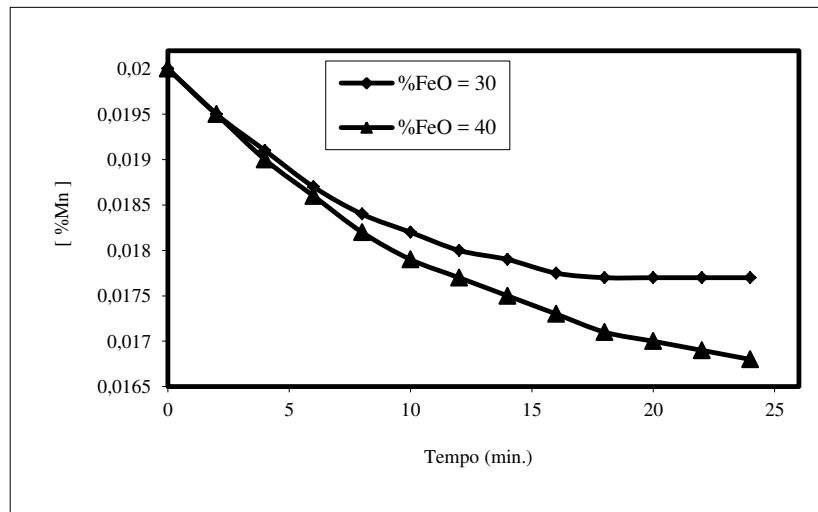


Figura 6.37 – Efeito do teor de carepa da escória de topo sobre a distribuição de Mn entre o metal líquido e a escória de topo.

6.3 Simulação da dessulfuração do gusa em painéis industriais por injeção de misturas a base de CaO-Mg

Neste interm, são discutidos os efeitos de parâmetros operacionais e de variáveis, tais como vazão do gás de arraste, taxa de injeção, composição e dimensões iniciais do reagente, massa e composição da escória de arraste provinda do alto-forno, proporção relativa de carbonato na mistura, entre outros, sobre a performance do processo de dessulfuração de gusas saturados em carbono em painéis industriais de pré-tratamento do gusa.

Um conjunto de 1800 resultados de dessulfuração de gusa líquido em painéis industriais, em um total de 4000, foram considerados como base para esta investigação. Para aquisição dos resultados teóricos, tanto sob condições isotérmicas e não-isotérmicas, por simplicidade, assumiu-se que as partículas injetadas não sofreram nenhuma tendência de aglomeração e nem emulsão metal-escória de topo, uma vez que o modelo matemático proposto não os considera. As perdas de voláteis através da interface metal-gás e o desgaste do revestimento refratário da panela também não foram computados. A figura 6. 40 esquematiza o processo de injeção de carga sólida em escala industrial.

São apontados os efeitos dos diversos parâmetros operacionais supracitados sobre as magnitudes das contribuições relativas à escória de topo, partículas dispersas no metal líquido e retidas nas bolhas, bem como a contribuição relativa ao magnésio sobre a taxa global iniciais de dessulfuração e sobre a queda de temperatura do metal líquido.

Um programa de computador foi desenvolvido envolvendo os diversos parâmetros operacionais bem como contabilizando as perdas térmicas do banho decorrentes do processo de injeção propriamente dito. Novamente, o modelo do comportamento térmico aplicado ao processo de injeção encontra-se descrito no apêndice 3. As perdas de magnésio ao longo do processo de injeção outrossim foram computadas. Adicionalmente, um modelamento para simulação da intensidade de decomposição das partículas de carbonato

dispersas no metal líquido e retidas nas bolhas bem como para a escorificação do CaO na escória de topo estão apresentados no apêndice 6.

A tabela VI.2 apresenta as condições operacionais para o tratamento de dessulfuração do gusa em panelas de transferência, em escala industrial, por intermédio de injeção de misturas sintéticas à base de CaO-Mg.

Tabela VI.2 - Condições operacionais

Temperatura inicial de tratamento (°C)	1300 – 1450	
Massa de gusa tratado (ton.)	30	
Massa de escória de arraste provinda do alto-forno, kg/ton.	5 – 10	
Vazão de nitrogênio(Nm ³ /h)	21 – 40	
Profundidade de injeção (m)	1,6	
Taxa de injeção (kg/min.)	20 – 48	
Enxofre inicial do gusa (%)	0.01 -0.03	
Tempo médio de tratamento (min.)	12	
Caraterísticas do reagente	% CaO	60 – 80
	%CO ₂	0 – 30
	%Na ₂ O	0 – 10
	%CaF ₂	0 --10
	%Mg	1 – 3
Diâmetro médio inicial (mí- crons)	150 – 450	

Resultados da simulação do processo de dessulfuração demonstraram que o modelo cinético proposto conseguiu prever de maneira satisfatória os resultados industriais. As contribuições relativas à escória de topo, partículas dispersas no metal líquido, partículas retidas nas bolhas e ao magnésio puderam ser estimadas para as condições operacionais citadas na tabela VI.2. Pode ser antecipado, neste interim, que a taxa de utilização do magnésio mostrou-se fortemente dependente da vazão de gás de arraste – nitrogênio -- proporção relativa e fração de decomposição do material carbonatado na mistura sintética, temperatura de tratamento e taxa de injeção do reagente. Os resultados da simulação indicaram que a dessulfuração pelo magnésio, ao contrário do reator permanente, mostrou-se independente da quantidade e composição da escória de arraste provinda do alto-forno. A figura 6.38 compara as eficiências globais de dessulfuração do processo industrial e prevista pelo modelo proposto, quando da injeção de misturas à base de CaO-magnésio.

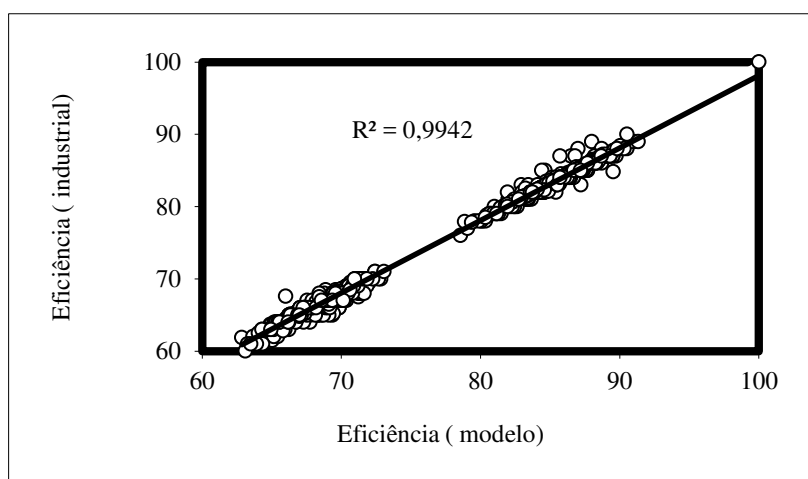


Figura 6.38 – Comparação entre a eficiência de dessulfuração em escala industrial e prevista pelo modelo cinético proposto.

6.3.1 Efeito da quantidade de escória de arraste do alto-forno

Na prática industrial, é inevitável a presença de escória de arraste do alto-forno durante o enchimento da panela ou do carro-torpedo. Esta modalidade de escórias reflete em prejuízos termodinâmicos para o desempenho do processo de dessulfuração e desfosforação do gusa.

Resultados obtidos do modelamento matemático indicaram que maiores quantidades de escória de arraste oriundas do alto-forno implicaram em maiores teores residuais de enxofre, figura 6.39. Neste caso, deve-se ressaltar que a obtenção de teores muito baixos de enxofre o aumento da quantidade de escória de arraste pode requerer maiores tempos de tratamento ou maiores taxas iniciais de injeção do reagente ou mesmo tratamento de pós-injeção de gases, com interrupção da injeção do reagente.

As taxas globais iniciais de dessulfuração do gusa foram $-0,0308$, $-0,0245$, $-0,0196$ e $-0,019$ moles de S/ton./s, para quantidades de 0, 2, 5 e 10kg/ton. de escória de arraste respectivamente. Por isso, maiores quantidades de escória de arraste do alto-forno podem implicar em maiores taxas de injeção do agente dessulfurante, com vistas a acelerar mudanças composicionais adequadas daquela, nos instantes iniciais do tratamento.

Observou-se que o aumento da quantidade de escória de arraste do alto-forno resultou em forte diminuição da magnitude do coeficiente de partição de enxofre entre o gusa e a escória de topo, figura 6. 40, tanto sob condições isotérmicas como não-isotérmicas, essencialmente em virtude da diminuição da basicidade ótica da escória de topo. Para 5 e 10kg/ton. de escória de arraste, a basicidade ótica final de escória de topo foi 0,875 e 0,822, respectivamente.

O aumento da quantidade inicial de escória de arraste do alto-forno diminuiu a contribuição relativa à escória de topo, figura 6.41, resultando em aumento das contribuições relativas às partículas dispersas no banho, partículas retidas nas bolhas e, em especial,

da contribuição relativa ao magnésio. Valores finais de contribuições relativas à escória de topo de 78, 72, 64 e 56% foram encontrados para quantidades de escória de arraste de 0, 2, 5 e 10kg/ton. respectivamente.

A taxa inicial de dessulfuração pelo magnésio foi de -0,0042moles de S / ton. de gusa / s, apresentou-se independentemente da quantidade de escória de arraste. Valores finais de contribuições relativas ao magnésio de 17,01, 21,35, 28,02 e 35,64% foram encontrados para quantidades de escória de arraste de 0, 2, 5 e 10kg/ton. respectivamente, figura 6.42. Por outro lado, maiores quantidades de escória de arraste, implicaram em menores perdas de Mg e maiores taxas de dissolução deste componente no banho, provavelmente em virtude do decréscimo da eficiência reacional do reator permanente e de um pequeno aumento do tempo de residência das bolhas. A queda de temperatura do metal líquido mostrou-se indiferente a quantidade de escória de arraste, figura 6.43.

A figura 6.44 evidencia os efeitos conjuntos da escória de arraste do alto-forno e da taxa de injeção do reagente dessulfurante sobre a eficiência de dessulfuração, a 1400°C e vazão de gás de arraste de 21Nm³/min. A quantidade máxima de escória de arraste em função da taxa de injeção do reagente para uma dada eficiência de dessulfuração é evidenciada. A área superior à curva de isoeeficiência de dessulfuração indica a existência de condições não-recomendáveis, na prática industrial, uma vez que menores eficiências de dessulfuração poderão ser alcançadas. Ao contrário, a área abaixo da curva de isoeeficiência de dessulfuração indica condições operacionais para obtenção de maiores eficiências de remoção do processo. Pode-se observar que maiores eficiências de dessulfuração implicam necessariamente em menores quantidades de escória de arraste do alto-forno ou por outro lado, em maiores taxas de injeção do reagente, esta última alternativa pode não ser plausível na prática industrial, em virtude de maiores gerações de escória e consequentemente maiores quedas de temperatura do metal líquido, prejudicial ao processo.

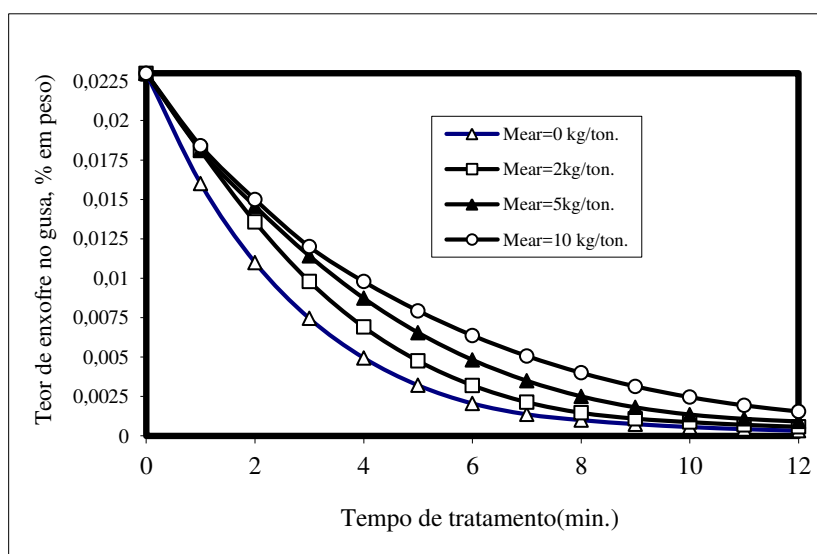


Figura 6.39 - Efeito da quantidade de escória de arraste do alto-forno sobre a eficiência de dessulfuração, sob condições não-isotérmicas.

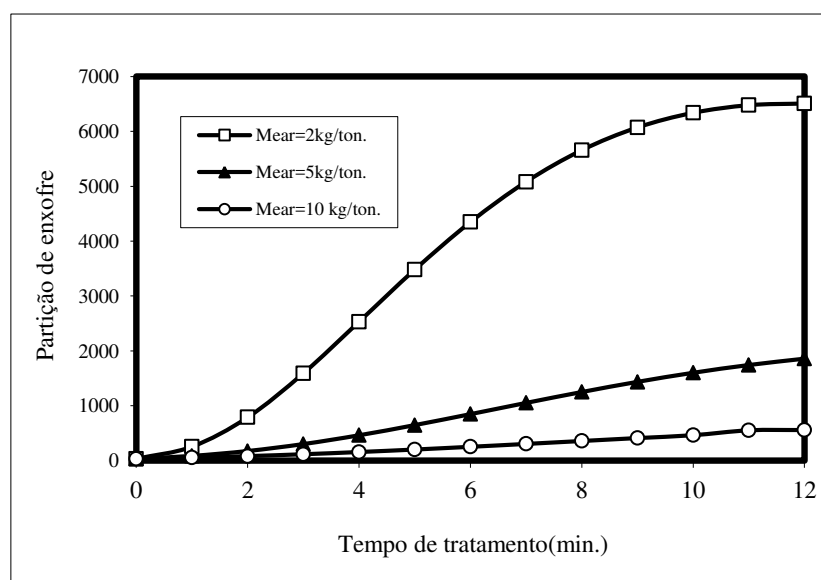


Figura 6.40 - Efeito da quantidade de escórias de arraste do alto-forno sobre a partição de enxofre entre o gusa e a escória de topo.

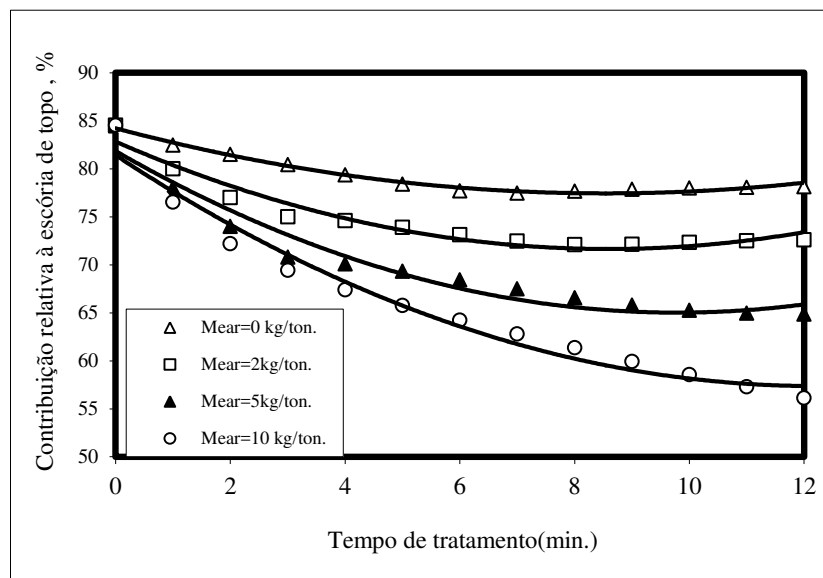


Figura 6.41 - Efeito da quantidade de escória de arraste do alto-forno sobre contribuição relativa à escória de topo

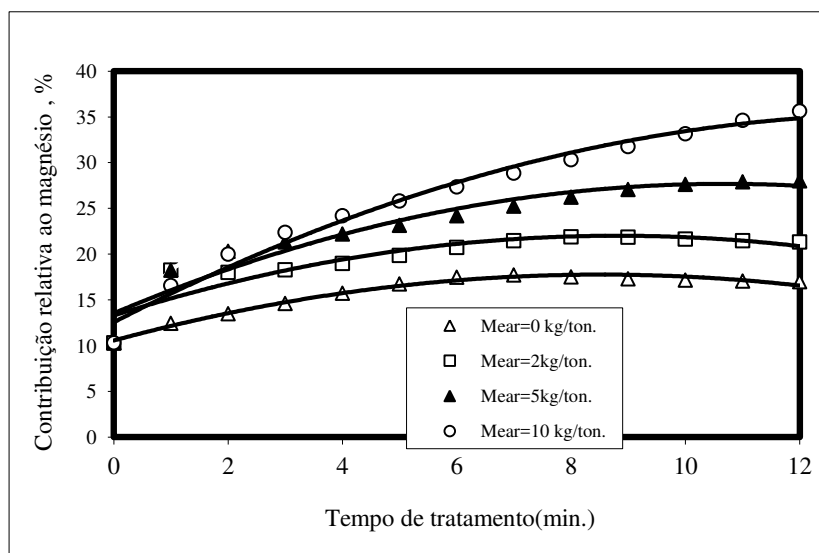


Figura 6.42 - Efeito da quantidade de escória de arraste do alto-forno sobre contribuição

relativa ao magnésio.

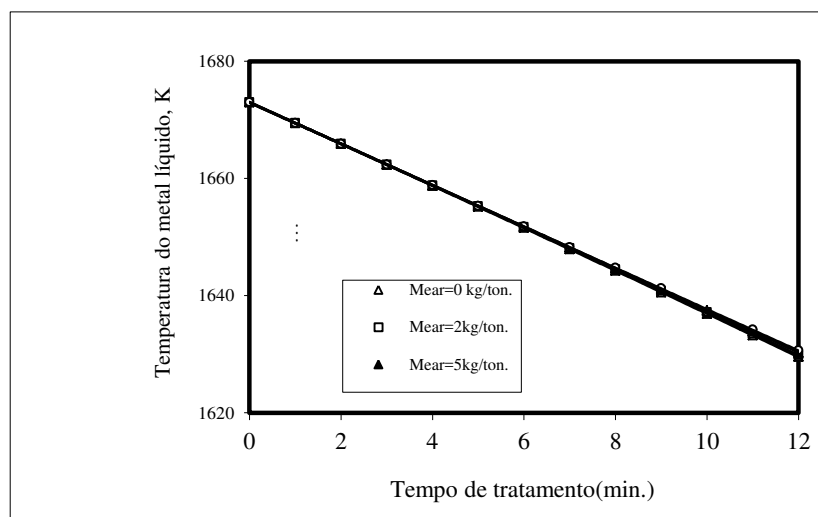


Figura 6.43 - Efeito da escória de arraste sobre a queda de temperatura do metal líquido.

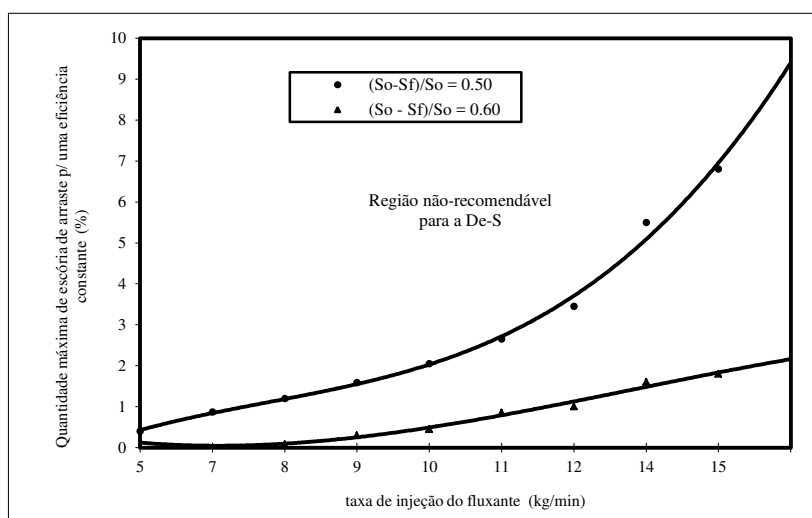


Figura 6. 44 – Efeito combinado da taxa de injeção do reagente e da escória de arraste sobre a eficiência de dessulfuração.

6.3.2 Efeito da fração de decomposição do carbonato

Resultados de modelamento matemático mostraram que as partículas de carbonato dispersas no metal líquido decompueram-se totalmente ainda nas vizinhanças do bico da lança de injeção.

A elevação da intensidade da decomposição das partículas de carbonato injetado resultou em uma agitação suplementar ao banho, resultando em melhoramento do desempenho do processo de dessulfuração, em especial, na região do reator permanente. No entanto, pôde-se observar que, o aumento da fração de carbonato decomposto resultou em pouco aumento da eficiência de dessulfuração do gusa, figuras 6.45 e 6.46. Tal fato, pode ser atribuído ao aumento da agitação do banho, melhorando a cinética de reação na região do reator permanente e decremento da cinética de reação, no reator transitório, em virtude da diminuição dos tempos de residência das partículas dispersas no metal líquido e retidas no trem de bolhas.

A partição de enxofre entre o metal e a escória de topo mostrou-se praticamente invariante com a fração de decomposição do carbonato nos primeiros instantes do processo. No entanto, após 7 minutos de tratamento, este parâmetro termodinâmico mostrou-se decrescer com o aumento da fração de decomposição do carbonato, em virtude do aumento da perda térmica do banho. A perda de temperatura do metal líquido foi 39, 41, 42, 43 e 44°C para frações de decomposição de 0; 0,30; 0,60, 0,80, respectivamente.

Maiores frações de decomposição do material carbonatado injetado resultaram em aumento do coeficiente de transferência de massa de enxofre na interface metal-escória, em virtude do aumento da taxa de dissipação de energia pelo fluxo gasoso efetivo. No entanto, decrescendo o coeficiente de transferência de massa através da interface metal-partícula dispersa, figura 6.47. Por outro lado, o coeficiente de transferência de massa do enxofre através da camada limite metal-bolha mostrou-se crescer fracamente com a elevação da fração de decomposição das partículas de carbonato do reagente.

Outrossim, o aumento da fração de decomposição do material carbonatado injetado resultou em um forte crescimento da contribuição relativa à escória de topo, decrescendo sensivelmente as magnitudes das contribuições relativas ao magnésio e às partículas dispersas no metal líquido, figura 6.48, em virtude ao aumento da intensidade de agitação do banho metálico.

O decréscimo da contribuição relativa às partículas retidas nas bolhas mostrou-se variar fracamente com a elevação da fração de carbonato decomposto. A diminuição da taxa de utilização do magnésio pode ser atribuída ao aumento das perdas deste componente, com conseqüente diminuição do fluxo difusivo de magnésio para o seio do metal líquido.

Para valores de fração de decomposição do carbonato de 0, 0,30; 0,60; 0,80 e 1, as taxas iniciais de dessulfuração do gusa por intermédio do magnésio foram estimadas em – 0,0067; - 0,0057; - 0,0050; - 0,0046; - 0,0045 e – 0,0044 de S/ton./s, respectivamente, em virtude do decréscimo da concentração de saturação em magnésio na superfície das bolhas, redução do fluxo difusivo de magnésio para o seio do metal bem como pela diminuição do tempo médio de residência das bolhas. Por isso, a contribuição relativa ao magnésio decresceu de 52 para 20%, quando a fração de decomposição do carbonato variou de 0 para 1. Enquanto que, a contribuição relativa à escória de topo aumentou-se de 39 para 73%, para a mesma variação da fração carbonato decomposto, em virtude do aumento da taxa de dissipação de energia provocada pelo aumento do fluxo gasoso efetivo através do reator transitório.

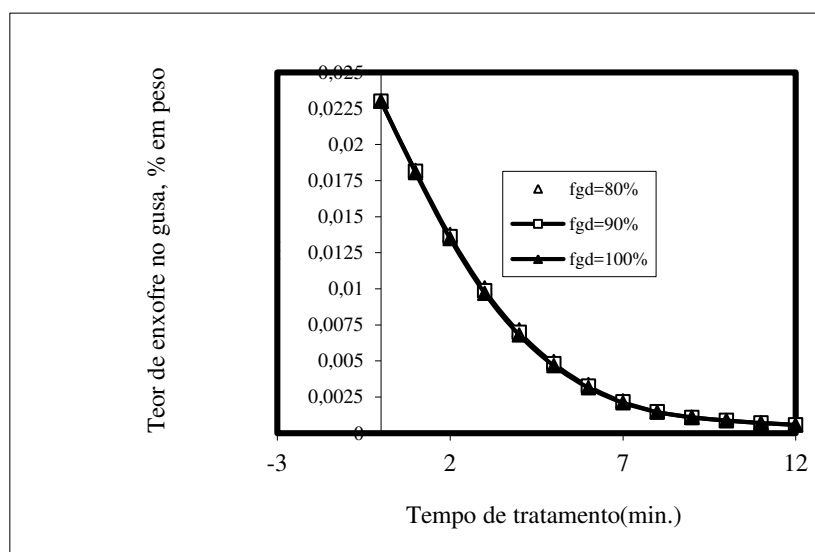


Figura 6.45– Efeito da fração de decomposição do carbonato, fgd, sobre o teor de enxofre do gusa.

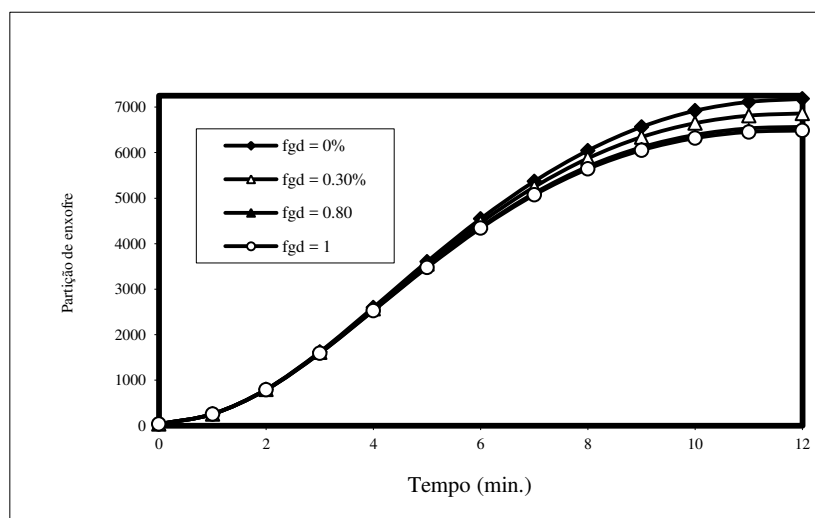


Figura 6.46 – Efeito da fração de decomposição do carbonato sobre o coeficiente de partição de enxofre entre o metal líquido e a escória de topo.

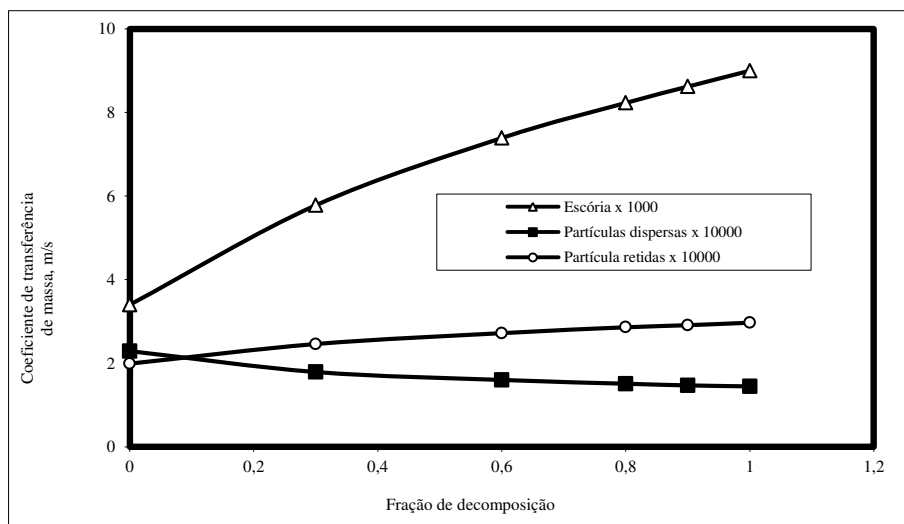


Figura 6.47 – Efeito da fração de decomposição das partículas de carbonato sobre os coeficientes de transferência de massa de enxofre.

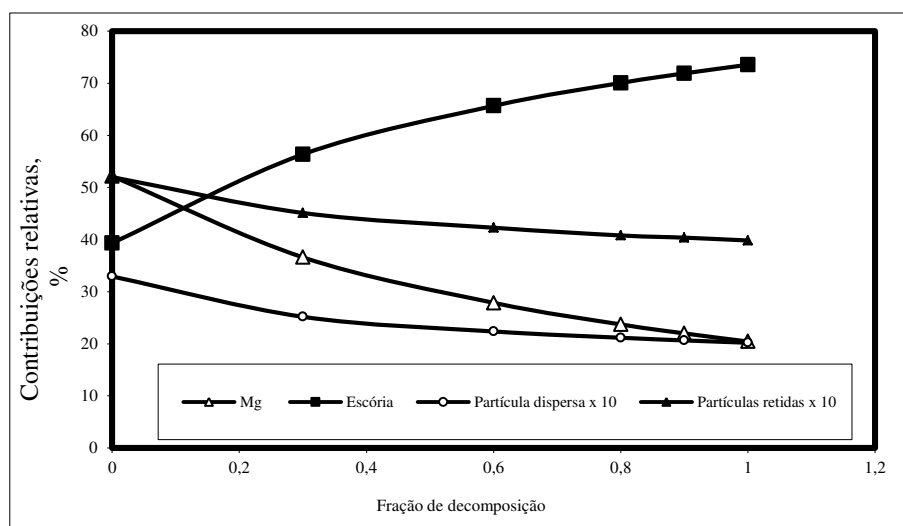


Figura 6.48 – Efeito da fração de decomposição das partículas de carbonato sobre as contribuições relativas ao magnésio, escória de topo, partículas dispersas no metal líquido e retidas nas bolhas

6.3.3 Efeito do teor inicial de enxofre no gusa

Resultados previstos pelo modelamento matemático apontaram que maiores teores iniciais de enxofre no gusa resultaram em maiores concentrações finais de enxofre bem como em maiores taxas iniciais de dessulfuração do gusa, figura 6. 49. Para concentrações iniciais de enxofre de 0,01; 0,02 e 0,03%, as taxas globais iniciais foram – 0,0115; - 0,0216 e 0,0314 moles de S/ton./s, respectivamente. Por outro lado, maiores teores iniciais de enxofre no gusa podem exigir maiores taxas de injeção do reagente, com vistas a aumentar convenientemente o volume de escória de topo de modo a impedir a sua saturação em enxofre e, conseqüentemente a reversão desta impureza. Ou ainda, para um dado volume de escória de topo almejado, proceder a alteração a composição química do reagente de modo a conferir à escória de topo gerada maior capacidade sulfídica.

O aumento da concentração inicial elevou sensivelmente as contribuições relativas à escoria de topo e às partículas retidas no trem de bolhas, figura 6.50 A contribuição relativa à escória de topo mostrou-se crescer com a elevação do teor inicial de enxofre no gusa. Para concentrações de enxofre no gusa de 0,01; 0,02 e 0,03%, a contribuição relativa à escória de topo foi 67, 71 e 74%, respectivamente. Para estas concentrações a taxa inicial global de dessulfuração foi – 0,0115, - 0,0216 e - 0,314 moles de enxofre/ton./s.

A taxa de utilização do magnésio mostrou-se afetada pelo teor inicial de enxofre no gusa líquido. Para concentrações iniciais de enxofre no gusa de 0,01; 0,02 e 0,03%, as taxas iniciais de dessulfuração por ação do magnésio foram – 0,0034; - 0,0042 e - 0,0049 moles de enxofre/ton./s, respectivamente.

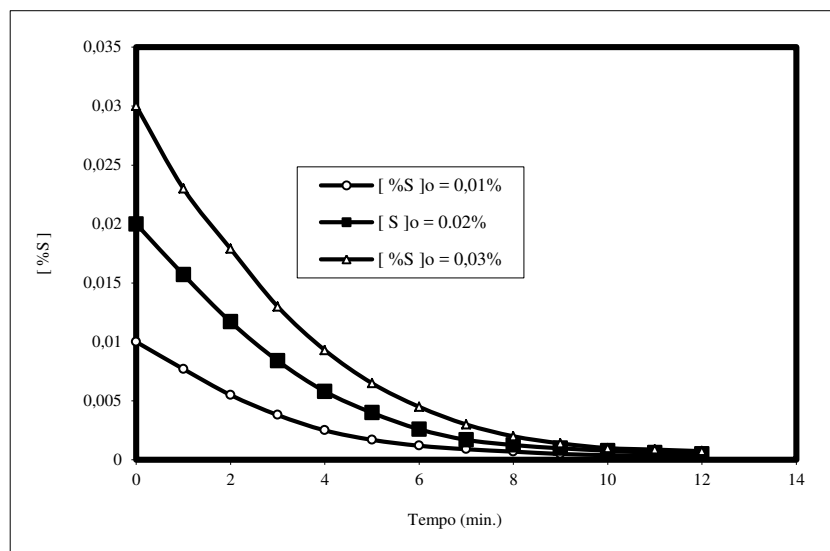


Figura 6.49 – Efeito do teor inicial de enxofre sobre a dessulfuração

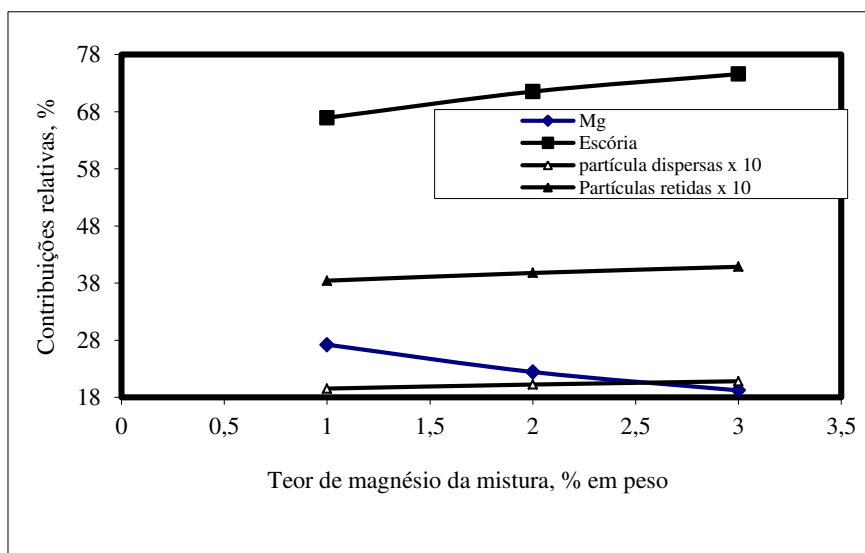


Figura 6.50 – Efeito do teor inicial de enxofre sobre as contribuições relativas ao magnésio, partículas dispersas no metal líquido, partículas retidas e escória de topo.

6.3.4 Efeito da vazão do gás carreador

Variações no fluxo de gás carreador, mantendo as demais variáveis e parâmetros operacionais constantes, induzem variações na quantidade e distribuição espacial do trem de bolhas, portanto na morfologia da pluma trifásica, modificando sobremaneira o comportamento fluidodinâmico do metal líquido e escória de topo, e em certos casos, propiciando a emulsificação metal-escória. No dia-a-dia da indústria, é importante assegurar uma alta relação sólido/gás, em especial no caso da injeção de misturas carbonatadas, de modo a garantir elevados tempos de residência das partículas dispersas no metal e das bolhas.

O efeito da vazão do gás de arraste sobre a taxa global inicial de reação mostrou-se pouco significativo, uma vez que acarretou elevação da contribuição relativa ao reator permanente, em detrimento das contribuições relativas ao magnésio, partículas dispersas no metal líquido e retidas nas bolhas. Efeitos similares puderam ser observados quando do aumento da fração de decomposição do material carbonato e quando do aumento da concentração deste último no reagente. Para valores de vazão do gás de arraste de 20, 30, 40 e 60Nm³/h, os valores das taxas globais iniciais de dessulfuração foram -0,0245, -0,0248, -0,0250 e -0,0255 moles de enxofre/ton./s. Para vazões de 20 e 60Nm³/h, a contribuição relativa à escória de topo foi 72 e 76%, respectivamente, em virtude do decréscimo do tempo médio de residência das partículas dispersas no metal líquido e das bolhas, na região do reator transitório. No entanto, a eficiência de dessulfuração mostrou-se fracamente afetada pelo aumento da vazão do gás de arraste, figura 6.51.

Adicionalmente, a taxa inicial de dessulfuração do gusa pelo magnésio mostrou-se praticamente independente da vazão do gás de arraste, de modo que para as vazões de 20, 30, 40 e 60Nm³/h, esses valores foram em média de -0,0044 moles de S/ton. de gusa/ s. No entanto, a contribuição relativa ao magnésio sobre a dessulfuração decresceu de 21 para 18%, quando a vazão do gás de arraste elevou-se de 20 para 60Nm³/h., respectivamente, em virtude da diminuição da concentração de saturação do magnésio na superfí-

cie das bolhas.

Resultados do modelamento matemático mostram que o aumento da agitação do banho metálico pelo aumento da vazão resultou em tênue aumento dos valores do coeficiente de transferência de massa através da interface metal-escória, decrescendo os valores daqueles através das interfaces metal-partícula, metal-bolha. Para vazões de 20 e 60Nm³/h, os coeficientes de transferência de massa de enxofre através das camadas limites do lado do metal líquido adjacente à interface metal-escória, metal-bolha e metal-partícula variaram de (8.8 a 9,9) x 10⁻³ m/s, (1.5 a 1.4) x 10⁻⁴ m/s , (3.4 a 3,2)x 10⁻⁴ m/s, respectivamente.

Para vazões de 20, 30, 40 e 60Nm³/h, os diâmetros médios das bolhas foram de 0,0363; 0,0373; 0,0382 e 0,0399m, respectivamente, em virtude do aumento significativo do número de Reynolds. Enquanto que, os tempos médios de residência das bolhas, para tais condições operacionais, foram 0,504, 0,494, 0,485 e 0,469 segundos, respectivamente, tanto pelo aumento do número de Reynolds como pelo aumento da velocidade da pluma trifásica.

É de esperar que maiores fluxos do gás de arraste resulte em maiores perdas de energia do gusa líquido. Para vazões de 20 e 60Nm³/h, a perda de energia para aquecimento do CO₂ gerado pela decomposição do material carbonatado e para aquecimento do gás de arraste foi de 1,3 e 2.4%, respectivamente. No entanto, os resultados preditos pelo modelamento térmico do processo de injeção apontaram que a queda média de temperatura para vazões mencionadas foi de 44°C, figura 6.52.

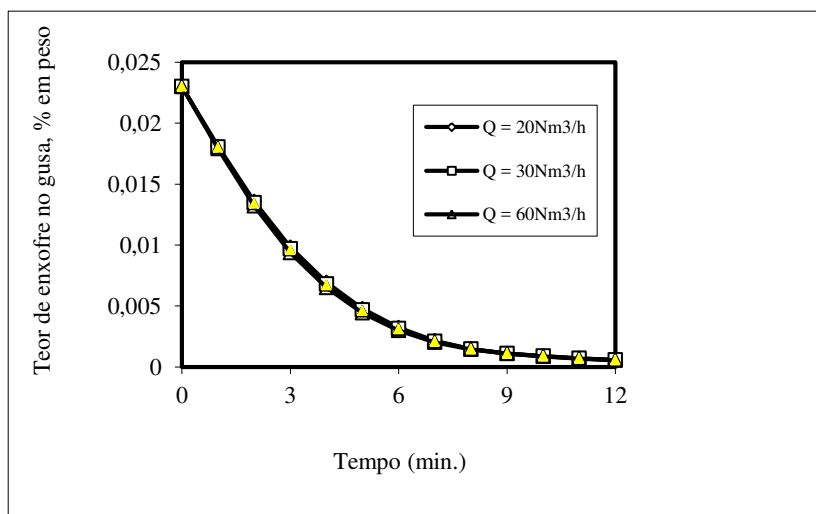


Figura 6.51 – Efeito da vazão do gás de arraste sobre o teor de enxofre do gusa líquido

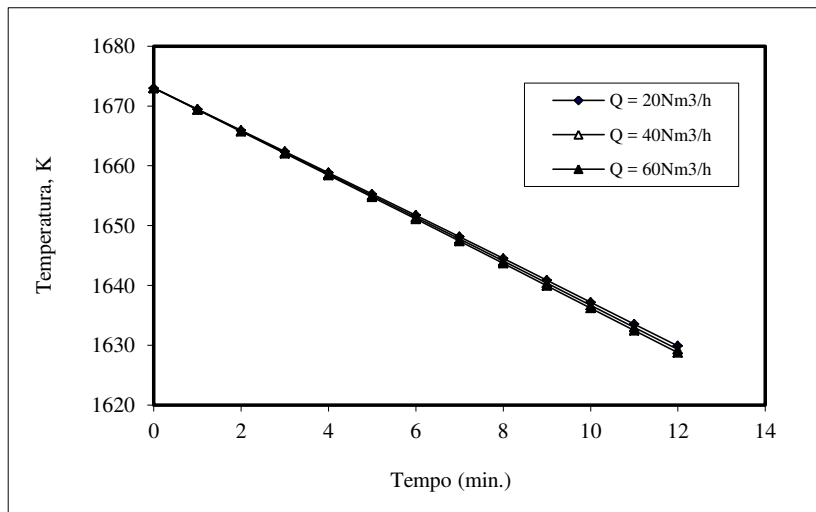


Figura 6.52 – Efeito da vazão do gás carreador sobre a temperatura do metal líquido.

6.3.5 Efeito da taxa injeção do reagente

O aumento da taxa de injeção, para uma dada duração de tratamento, implica necessariamente em aumento do volume de escória gerada e em maior perda de energia, o que pode ser uma decisão difícil.

Resultados do modelo cinético apontaram que maiores taxas de injeção do reagente implicam em maiores quantidades de partículas dispersas no metal e retidas na superfície das bolhas, e consequentemente, contribuições do reator transitório.

O aumento da taxa de injeção resultou em aumento significativo da taxa global de dessulfuração.

Maiores taxas de injeção do reagente, de modo geral, quando da não-existência do fenômeno de aglomeração, resultam em menores tempos de tratamento. Maiores coeficientes de partição de enxofre entre a escória de topo e o metal líquido puderam ser alcançados, para taxas de injeção de 20 e 40kg/min. No entanto, para a taxa de 60kg/min., após 07 minutos de tratamento e 1673K, o valor do coeficiente de partição decresceu em virtude da forte queda de temperatura do banho, figura 6.53. A variação da taxa de injeção de 20 para 60 kg/min., para obtenção de uma mesma eficiência de dessulfuração, resultou em metade do tempo de tratamento (12 para 6 min.). Maiores relações sólido/gás implicaram em maiores taxas de reação, nos instantes iniciais, provavelmente, em virtude do amortecimento mais rápido dos efeitos deletérios da escória de topo, figura 6.54.

Os coeficientes de transferência de massa de enxofre nas interfaces metal-escória, metal-partícula dispersa, ao contrário da interface metal-bolha, cresceram com o aumento da taxa de injeção do reagente. A variação do coeficiente de transferência de massa de enxofre através da interface metal-escória sofreu maior efeito da variação da taxa de injeção de reagente, figura 6.55, por causa do aumento do fluxo de CO_2 gerado durante

a decomposição do material carbonatado.

Maiores quantidades de material injetado implicaram em maiores contribuições relativas à escória de topo e às partículas dispersas no banho metálico, contudo, menores contribuições relativas às partículas retidas nas bolhas, figura 6.56. Para valores de taxas de injeção de 2, 40 e 60kg/min., as taxas globais iniciais de dessulfuração foram – 0,0169, - 0,0285 e – 0,0352 moles de S/ton./s. As taxas iniciais de dessulfuração pelo magnésio, para estes mesmos valores de taxa de injeção do reagente foram -,0034, - 0,0049 e – 0,056 moles de S/ton./s. No entanto, a contribuição relativa ao magnésio praticamente não mostrou-se dependente da variação da taxa de injeção, em virtude do aumento das perdas de magnésio. A guisa de exemplo, para taxas de injeção de 20, 40 e 60kg/min., as contribuições relativas ao magnésio, escória de topo, partículas dispersas e retidas nas bolhas foram (21,07; 21,36 e 21,8%) ; (71,57; 72,99 e 73,77%), (1,83; 2,17 e 2,44%), (5,21; 3,47 e 2,70%), respectivamente

Maiores taxas de injeção do reagente implicou em maiores quedas de temperatura do banho metálico, figura 6.57. Para taxas de 20, 40 e 60 kg/min., a queda de temperatura foi de 32, 50 e 60K, respectivamente. Tal fato, sob o ponto de vista térmico, deveria decrescer a eficiência global de dessulfuração, contudo, cineticamente contrabalançado pelo aumento da contribuição relativa às partículas dispersas no metal líquido, em virtude do aumento da população das partículas do material injetado, propiciando um aumento significativo da área da interface metal-partícula.

Finalmente, deve-se argumentar que, nos casos de grandes quantidades de escória de arraste proveniente do alto-forno, maiores taxas de injeção do reagente, para um curto período de injeção, lograria benefícios termodinâmicos ao desempenho do processo, em virtude do recondicionamento composicional rápido da escória de topo, inclusive, reduzindo o período de incubação e a tendência de reversão do enxofre.

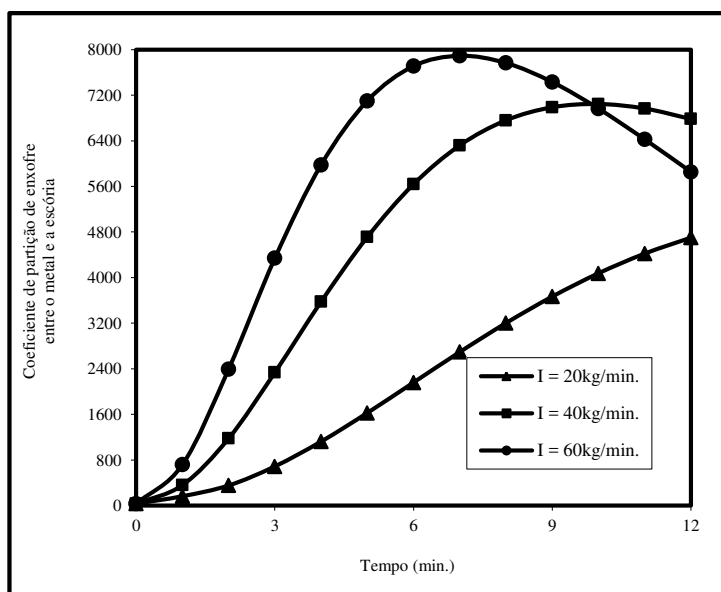


Figura 6.53 – Efeito da taxa de injeção sobre a partição de enxofre entre o metal líquido e a escória de topo

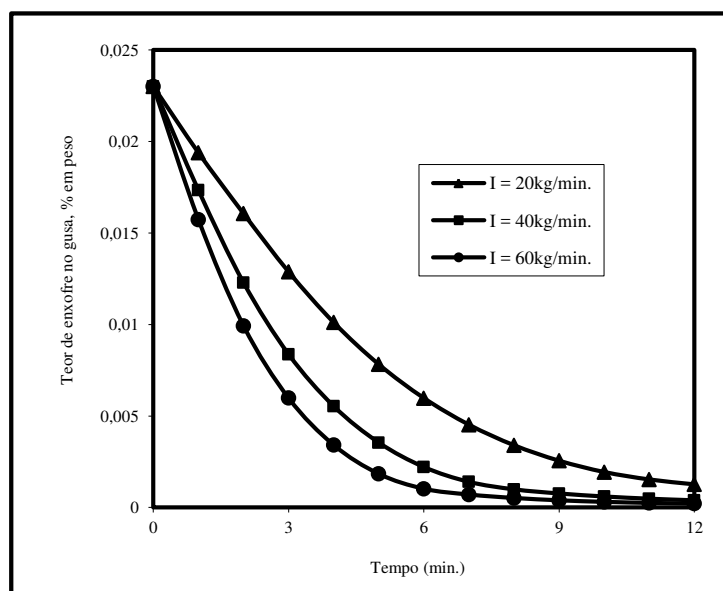


Figura 6.54 – Efeito da taxa de injeção do reagente sobre a performance de dessulfuração do gusa líquido.

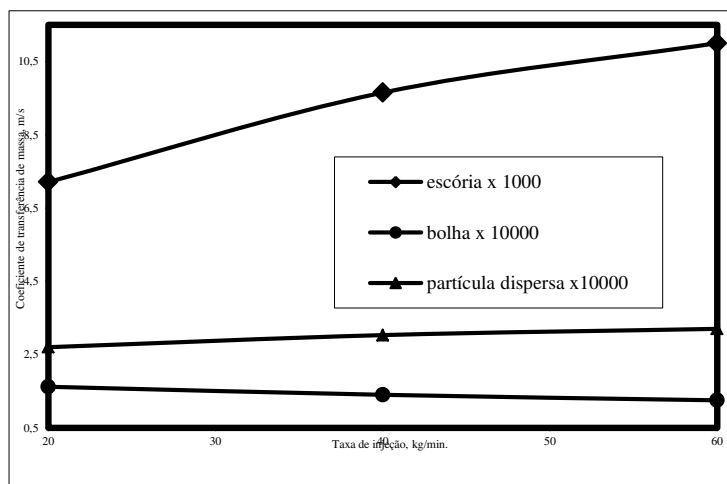


Figura 6. 55 – Efeito da taxa de injeção sobre os coeficientes de transferencia de massa.

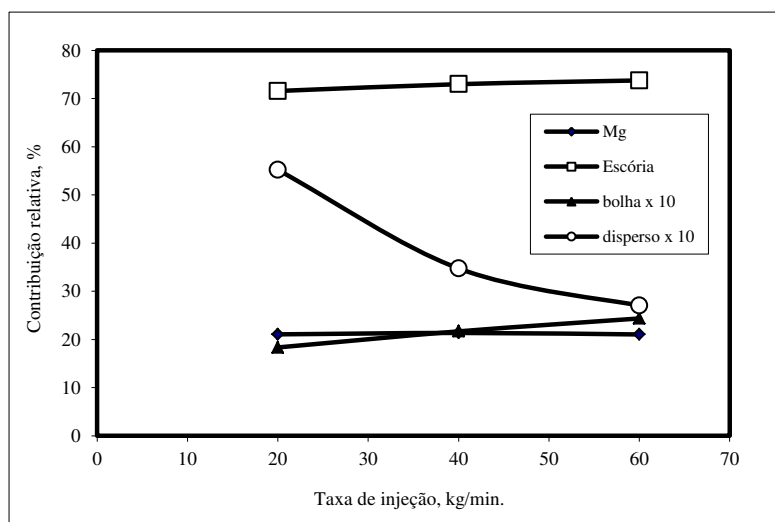


Figura 6.56 – Efeito da taxa de injeção sobre as contribuições relativas ao magnésio, escória de topo, partículas dispersas e partículas retidas nas bolhas.

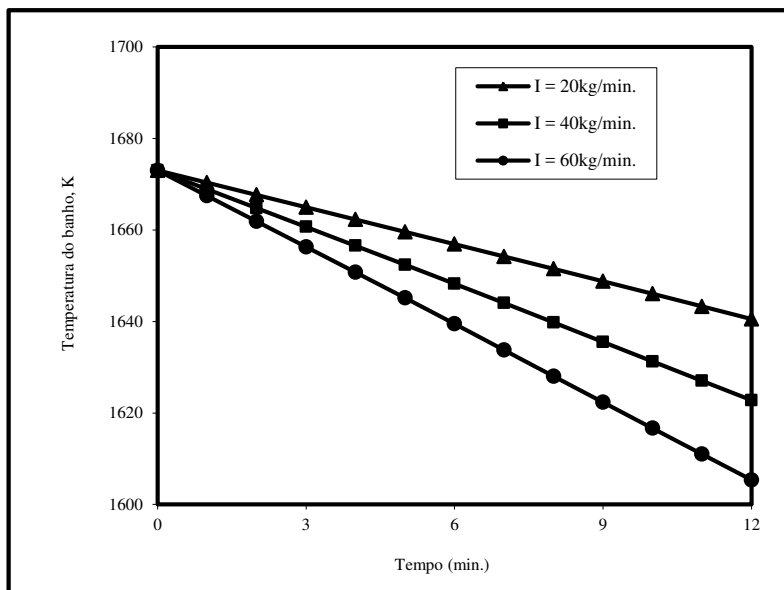


Figura 6.57 – Efeito da taxa de injeção do reagente sobre a temperatura do metal líquido.

6.3.6 Efeito da temperatura inicial de tratamento

Resultados do modelo cinético mostraram que o aumento da temperatura de tratamento resultou em maiores taxas de dessulfuração em virtude da endotermicidade de reação, figura 6.58. Para temperaturas de 1300, 1400 e 1450°C, as taxas globais iniciais de dessulfuração foram $-0,0133$; $-0,0245$ e $-0,0276$ moles de S/ton./s, respectivamente. Para estas temperaturas, a queda de temperatura foi de 37, 43 e 46°C.

O aumento da temperatura de tratamento implicou em apreciável aumento da partição de enxofre entre o gusa líquido e a escória de topo, resultando em forte aumento da contribuição relativa da escória de topo, contudo, em diminuição das contribuições relativas ao magnésio, partículas dispersas no metal líquido e partículas retidas nas bolhas, figura 6.59, em virtude do decréscimo do tempo de residência das partículas dispersas no metal líquido bem como das bolhas.

Maiores temperaturas de tratamento resultaram em maiores perdas de magnésio por volatilização. De modo que, para temperaturas de 1300, 1400 e 1450°C , as taxas iniciais de dessulfuração do gusa por ação do magnésio foram - 0,006; - 0,0044 e 0,0034 moles de S/ton./s, respectivamente. A contribuição relativa ao magnésio sofreu um forte decréscimo com o aumento da temperatura em decorrência do aumento das perdas por volatilização. Maiores temperaturas implicaram em maiores perdas térmicas, figura 6.60.

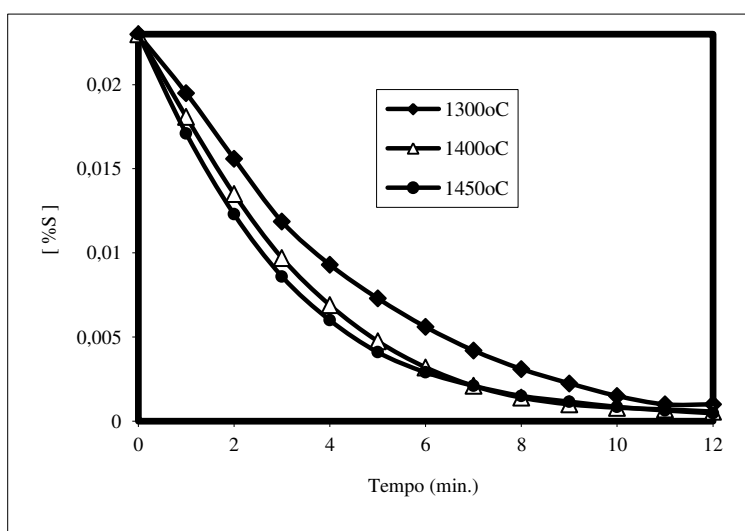


Figura 6. 58– Efeito da temperatura sobre a dessulfuração do gusa

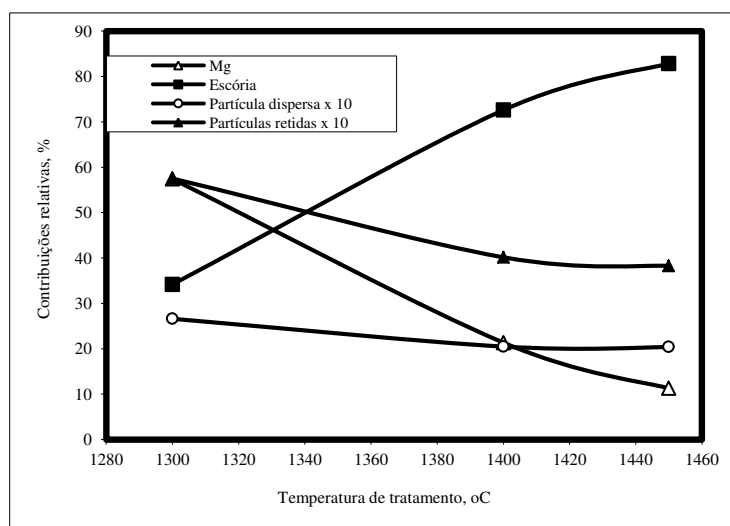


Figura 6.59 – Efeito da temperatura sobre as contribuições relativas à escória de topo,

magnésio, partículas dispersas no banho e partículas retidas nas bolhas.

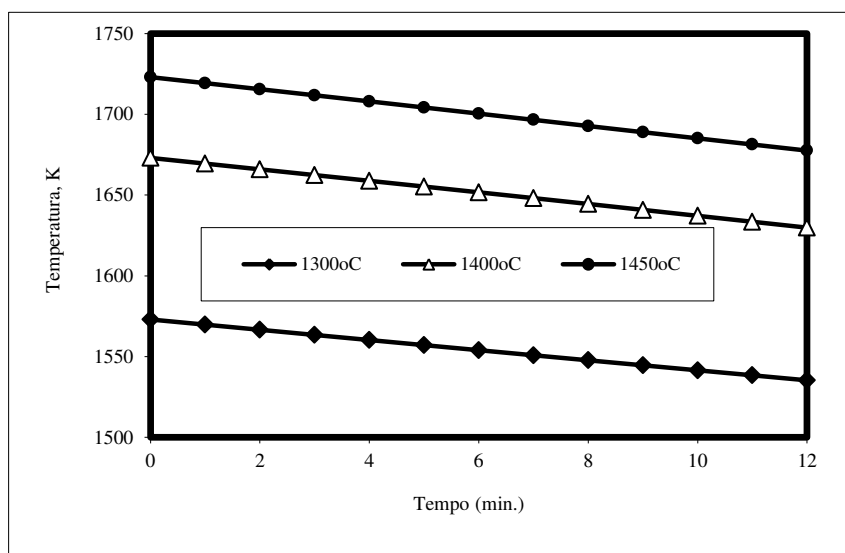


Figura 6. 60 – Efeito do aumento da temperatura de tratamento sobre a queda de energia

6.3.7 Efeito do teor de magnésio do reagente

Os resultados preditos pelo modelamento matemático mostraram que o aumento da proporção do magnésio na mistura resultou em aumento da eficiência de dessulfuração do gusa líquido, figura 6.61, em virtude do aumento do fluxo difusivo deste componente no seio do metal líquido, implicando em elevação da concentração de saturação em magnésio na camada limite metal-bolha.

Resultados da simulação mostraram que a elevação da proporção relativa do magnésio na mistura injetada à base de CaO, tal qual do aumento da proporção relativa de carbonato na mistura, resultou em aumento da intensidade de agitação do metal líquido, redução dos tempos de residência das partículas dispersas e das bolhas.

A redução do coeficiente de partição de enxofre deveu-se essencialmente ao decréscimo

da massa de escória gerada e pelo aumento dos efeitos da escória de arraste oriunda do alto-forno, em especial, nos instantes iniciais do tratamento, reduzindo a basicidade efetiva da escória de topo ao longo do processo de injeção.

As taxas globais iniciais de dessulfuração, para 1, 2 e 3% de magnésio na mistura injetada, foi de $-0,0245$, $-0,0266$ e $0,0285$ moles de S/ton./s. Enquanto que, as taxas iniciais de dessulfuração do gusa pelo magnésio foram $0,0044$; $-0,0078$ e $-0,109$ moles de S/ton./s.

Quando da injeção de misturas CaO-Mg, com teores de magnésio de 1,2 e 3%, mantendo as demais condições operacionais constantes, a contribuição relativa ao magnésio foi 21, 37 e 48%, respectivamente, figura 6.62. No caso de misturas com 97%CaO – 3%Mg, a contribuição total relativa ao reator transitório foi pouco inferior a 60%. Valor semelhante de contribuição relativa ao Mg foi reportado por Iwamasa e Fruehan⁽³⁶⁾.

Maiores taxas de injeção de magnésio implicaram em aumento sensível da magnitude do coeficiente de transferência e massa de enxofre através das camadas limites adjacentes à interface metal-escória., em virtude do aumento da taxa de dissipação de energia induzida pela vaporização daquele, figura 6.63. No entanto, o coeficiente de transferência de massa de enxofre através da interface metal-bolha mostrou-se decrescer pouco com o aumento da taxa de injeção do magnésio na mistura, devido ao aumento das dimensões das bolhas e decréscimo do tempo de residência. Por outro lado, o coeficiente de transferência de massa de enxofre através da interface metal-partícula dispersa apresentou um crescimento pouco significativo.

O aumento da quantidade de magnésio injetada implicou praticamente em nenhum efeito sobre a queda de temperatura do banho metálico, figura 6.64. A perda de temperatura do metal líquido foi de cerca de 43°C .

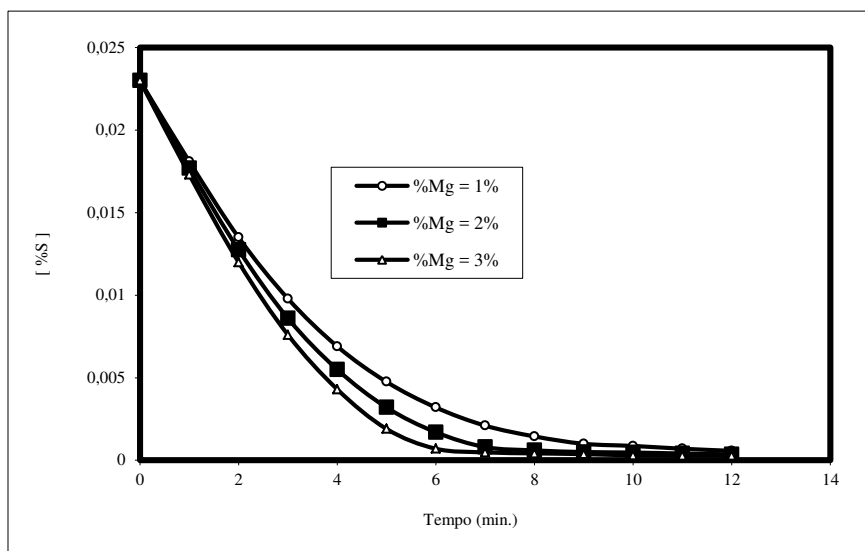


Figura 6.61– Efeito do teor de magnésio da mistura sobre a dessulfuração

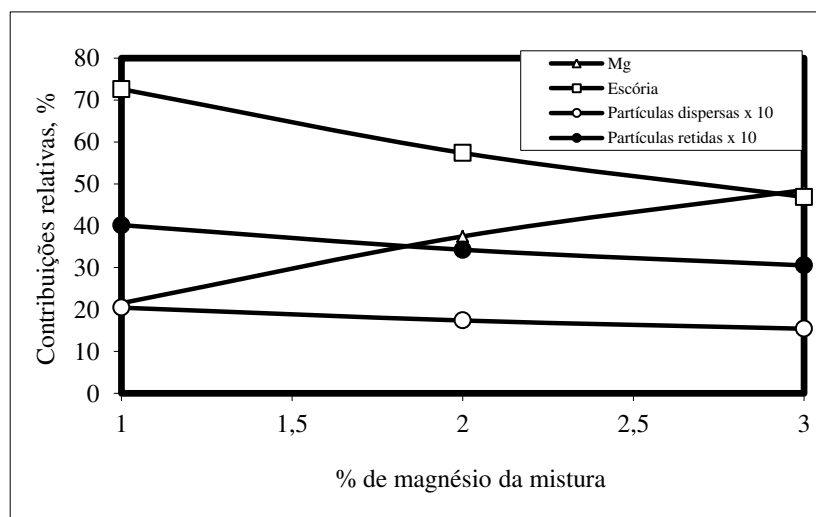


Figura 6.62 – Efeito do teor de magnésio sobre as contribuições relativas ao magnésio, escória de topo, partículas dispersas no metal líquido e às partículas retidas nas bolhas

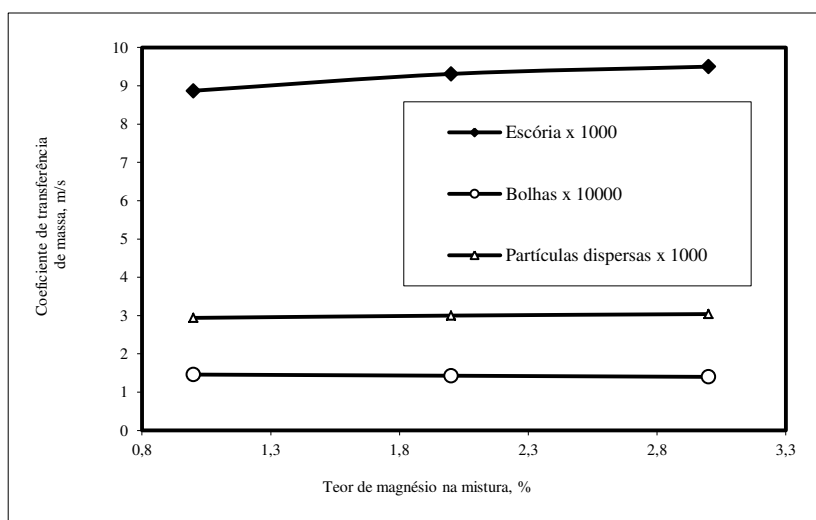


Figura 6.63 – Efeito do teor de magnésio sobre os coeficientes de transferência de massa de enxofre

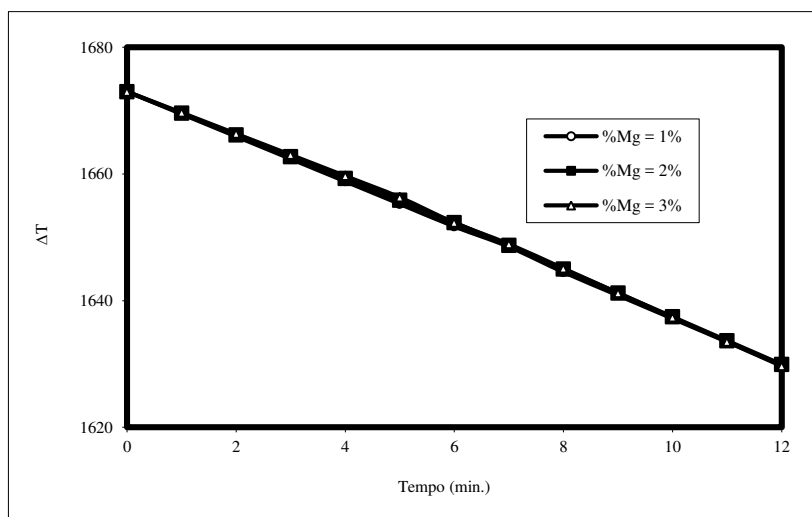


Figura 6.64 – Efeito do teor de magnésio sobre a temperatura do banho

6.3.8 Efeito da quantidade de carbonato no reagente

O aumento da quantidade relativa do carbonato no reagente implicou em elevação da taxa de dessulfuração em virtude do aumento da intensidade de agitação do banho pelo fluxo de gases liberados, quando da decomposição do material carbonatado, figura 6.65.

Pode-se observar que o coeficiente de transferência efetivo de massa de enxofre através da interface metal-escória foi cerca de 3 vezes maior quando a proporção de CO_2 do reagente variou de 0 a 30%. No entanto, o coeficiente de partição de enxofre entre o gusa líquido e a escória de topo mostrou-se decrescer com o aumento da proporção de carbonato da mistura injetada, figura 6.66, devido à diminuição da massa efetiva de escória de topo, resultando em maiores efeitos da escória de arraste do alto-forno sobre a capacidade sulfídica da escória formada. Este efeito tornou-se evidente após 6 minutos de tratamento em decorrência de maiores perdas de temperatura do metal líquido. Maiores quantidades relativas ao carbonato no reagente implicaram em aumento da taxa inicial de dessulfuração. Para teores de CO_2 no reagente de 0, 15 e 30%, as taxas iniciais de dessulfuração foram $-0,0175$; $0,0245$ e $-0,0278$ moles de enxofre/ton./s.

Maiores taxas de injeção do material carbonatado resultou em maiores perdas térmicas, figura 6. 67. Para teores de 0, 15 e 30% de CO_2 na mistura, as perdas foram 33, 43 e 51°C , respectivamente. Tal aumento da perda térmica do banho metálico colaborou para o decréscimo da magnitude do coeficiente de partição de enxofre entre o gusa líquido e a escória de topo. Pode-se evidenciar, nesta oportunidade, que menores quantidades de gás de arraste podem ser exigidas para controlar as perdas térmicas do banho metálico bem como as perdas de magnésio por volatilização e maximizar o tempo de residência das partículas dispersas no metal e das bolhas.

O aumento do fluxo gasoso efetivo, devido ao aumento da quantidade de carbonato injetado, de 0 a 30% de CO_2 , resultou em aumento da perda de temperatura pelo olho da pluma de 16 para 16,5%. Por outro lado, maiores teores de carbonato na mistura injeta-

da implicaram em maiores taxas de oxidação do silício dissolvido no metal, resultando em maiores quantidades de calor liberado contrabalançando as perdas térmicas associadas à decomposição do material carbonatado. Em contrapartida, a quantidade de calor liberado durante a oxidação do silício dissolvido no metal líquido mostrou-se insuficiente para evitar maiores perdas térmicas totais do processo.

O aumento da quantidade relativa ao carbonato na mistura implicou em aumento da contribuição relativa à escória de topo, figura 6.68, em virtude do forte aumento da intensidade de agitação do metal líquido, aumentando significativamente o coeficiente global de transferência e massa de enxofre através da interface metal-escória.

Por outro lado, o aumento do fluxo efetivo de gases, devido à decomposição do carbonato, poderá induzir a emulsificação metal-escória, beneficiando cineticamente o processo. No entanto, o aumento da quantidade relativa de carbonato na mistura resultou em decréscimo da contribuição relativa ao reator transitório, em especial ao Mg. Tal fato é atribuído ao forte decremento dos tempos de residência das partículas dispersas no metal líquido e retidas nas bolhas bem como ao aumento das perdas de magnésio por volatilização em virtude do aumento do fluxo gasoso efetivo.

Maiores contribuições do magnésio, figura 6.69, puderam ser alcançadas quando da injeção de reagentes isentos de material carbonatado, em virtude da maior concentração de magnésio na interface metal-bolha e maior fluxo difusivo de magnésio para o interior do metal líquido. A guisa de exemplo, maiores taxas de injeção do material carbonatado injetado implicaram em menores contribuições relativas ao magnésio sobre a dessulfuração. Para valores de 0, 15 e 30% de CO_2 , as taxas iniciais de dessulfuração foram – 0,0067; - 0,0044 e – 0,0053 moles de enxofre/ton./s, em virtude da diminuição do tempo de residência das bolhas na região do reator transitório.

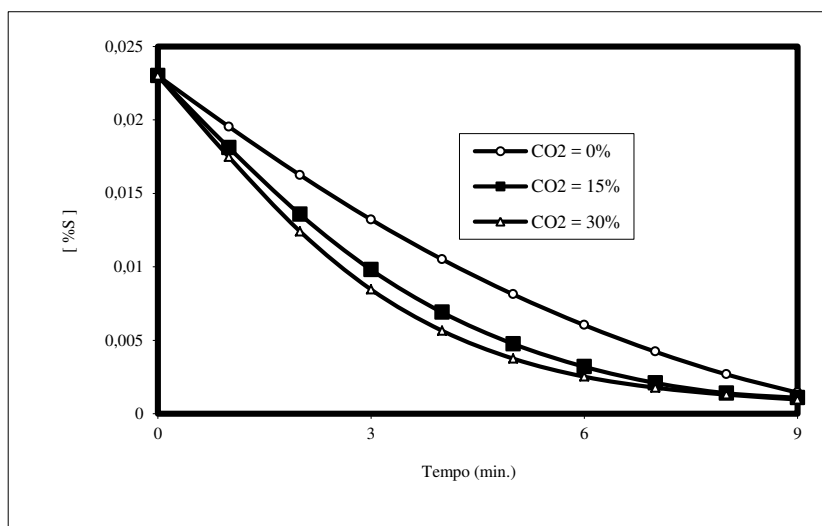


Figura 6.65– Efeito da proporção de carbonato na mistura sobre o teor de enxofre do gusa.

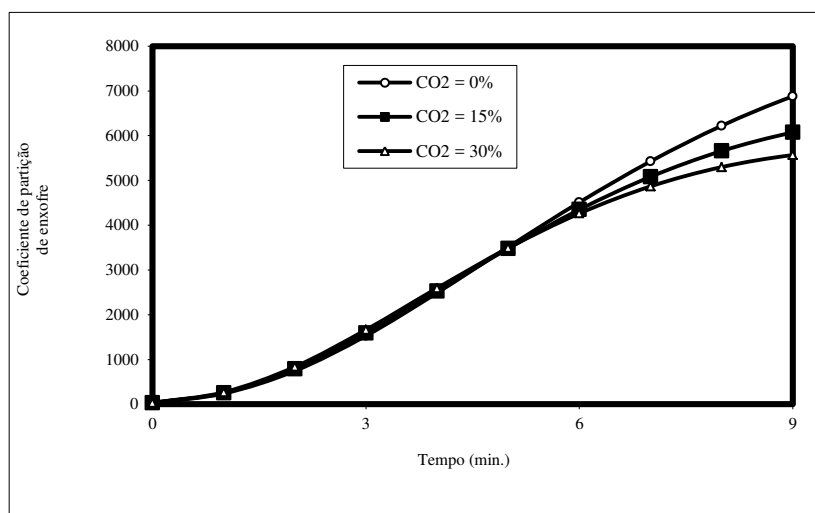


Figura 6.66 – Efeito da proporção de carbonato sobre o coeficiente de partição de enxofre entre o gusa líquido e a escória de topo.

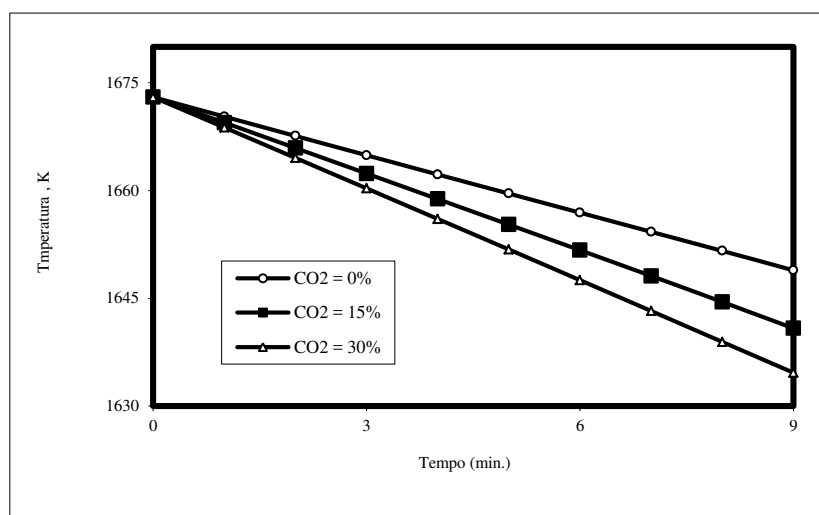


Figura 6.67 – Efeito da proporção relativa de carbonato do reagente sobre a temperatura do metal líquido.

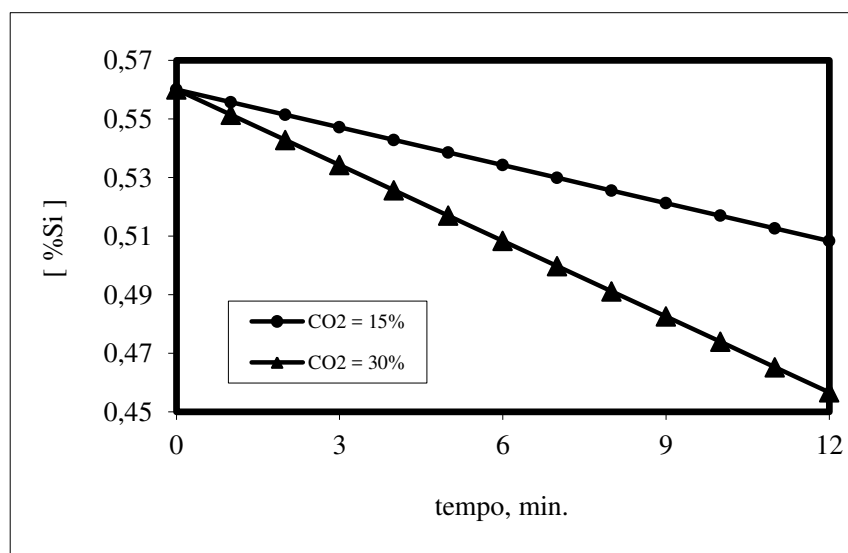


Figura 6.68 – Efeito do teor de carbonato na mistura sobre a taxa de dessiliciação do gusa pelo CO₂ gerado na decomposição

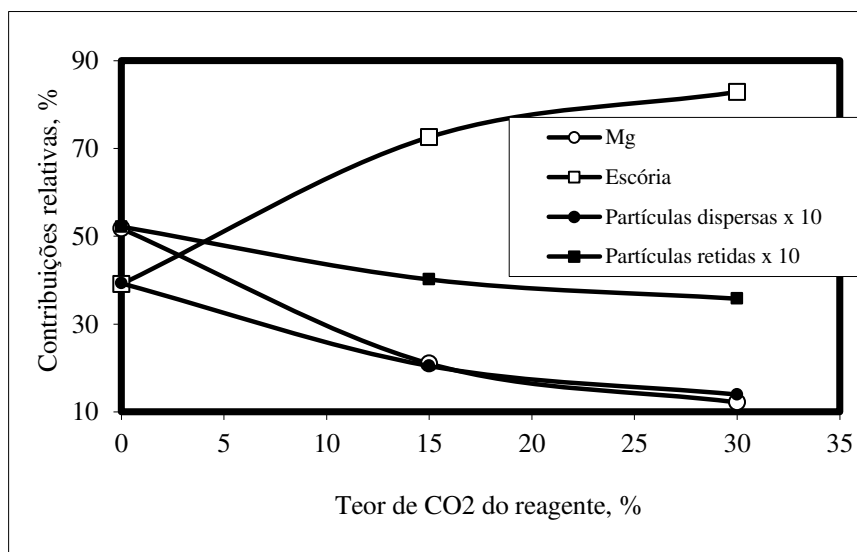


Figura 6.69 – Efeito da proporção relativa do carbonato no reagente sobre as contribuições relativas ao magnésio, escória de topo, partículas retidas nas bolhas e dispersas no metal líquido

6.3.9 Efeito do teor de Na₂O do reagente

Sabe-se que a presença de Na₂O no reagente resulta na dessulfuração e desfosforação conjuntas do gusa líquido, principalmente a temperaturas de tratamento relativamente baixas, além de induzir a uma maior eficiência de escorificação das partículas de CaO na escória de topo, especialmente, em decorrência da diminuição da viscosidade e do aumento do campo de estabilidade da escória líquida gerada. Similarmente, a resistência ao transporte de massa na camada limite contígua à interface torna-se fortemente diminuída pela incorporação deste óxido alcalino ao reagente. No entanto, sua quantidade relativa dever ser a mínima de modo a evitar o desgaste do revestimento refratário da panela ou carro-torpedo bem como minimizar os impactos ambientais decorrentes.

Resultados preditos pelo modelamento matemático mostraram que o aumento da proporção relativa do Na₂O do reagente afetou a eficiência de dessulfuração, figura 6.70, em virtude do aumento da capacidade sulfídica da escória de topo formado. Maiores

taxas de dessulfuração do gusa pelas partículas dispersas no metal líquido e retidas nas bolhas puderam ser observadas. Simultaneamente, maiores magnitudes do coeficiente de partição de enxofre entre o gusa líquido e a escória de topo, figura 6.71, puderam ser alcançadas com o aumento da proporção relativa a este óxido alcalino, em virtude da elevação da basicidade ótica da escória de topo formada ao longo do tratamento. Por isso, maiores valores do parâmetro termodinâmico característico relativo à escória de topo, partículas dispersas no metal líquido e partículas retidas no trem de bolhas puderam ser alcançados com o aumento da proporção relativa do óxido alcalino no reagente.

A contribuição relativa à escória de topo praticamente variou-se de 72 e 73%, para 0 e 10% de Na_2O no reagente. Enquanto que a do Mg mostrou-se praticamente independente da % Na_2O no reagente ficando em torno de 21%. Para teores de 0, 5 e 10% de Na_2O no reagente, as perdas de temperatura do metal líquido foram de 44, 43, e 42°C, respectivamente. Para estes mesmos valores de teor de Na_2O , as taxas globais iniciais de dessulfuração foram - 0,0243; - 0,0245 e - 0,0248 moles de S/ton./s. Sob condições isotérmicas estes efeitos tornaram-se mais pronunciados, quando comparados com as condições não-isotérmicas.

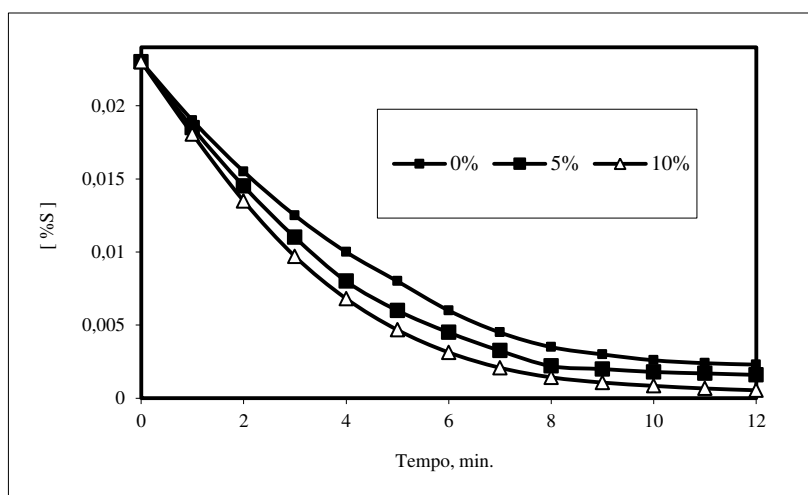


Figura 6.70 – Efeito da concentração de Na_2O do reagente sobre a taxa de dessulfuração

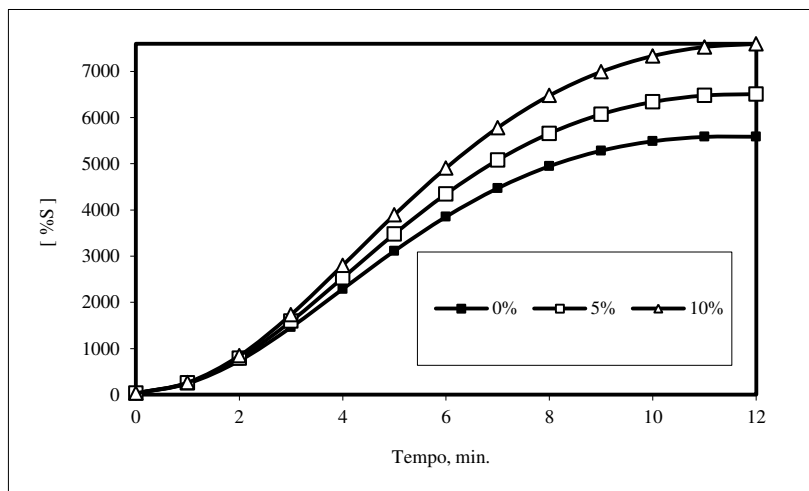


Figura 6.71 – Efeito da concentração de Na_2O sobre o coeficiente de partição de enxofre entre o gusa líquido e a escória de topo.

6.3.10 Efeito do teor de silício do gusa

Resultados do modelamento mostraram que maiores teores de silício dissolvido no gusa resultaram em aumento da eficiência de dessulfuração. O aumento do teor de silício de 0,1 para 1% implicou em aumento do coeficiente de partição de enxofre entre o metal líquido e a escória de topo em 14%, figura 6.72. Similarmente, o coeficiente de partição de enxofre entre o metal e a escória de arraste proveniente do alto-forno cresceu de 31 para 35. Estes aumentos decorreram, em especial, do aumento do coeficiente de atividade do enxofre no gusa induzido pelo aumento de concentração de silício dissolvido no gusa bem como do abaixamento da atividade do oxigênio na interface metal-escória. O teor final de enxofre no metal decresceu cerca de 6,1%, quando o teor inicial de silício no gusa aumentou de 0,1 para 1,00%. A taxa global inicial de dessulfuração, para esta mesma variação de silício, elevou-se cerca de 2,5%. A contribuição relativa à escória de topo aumentou cerca de 1%, enquanto que a do magnésio decresceu cerca de 2,3%, embora a taxa de dessulfuração por este componente praticamente permanecesse constante. Ademais, a queda de temperatura do metal – $43,5^\circ\text{C}$ – mostrou-se fracamente dependen-

te do teor inicial de silício do gusa.

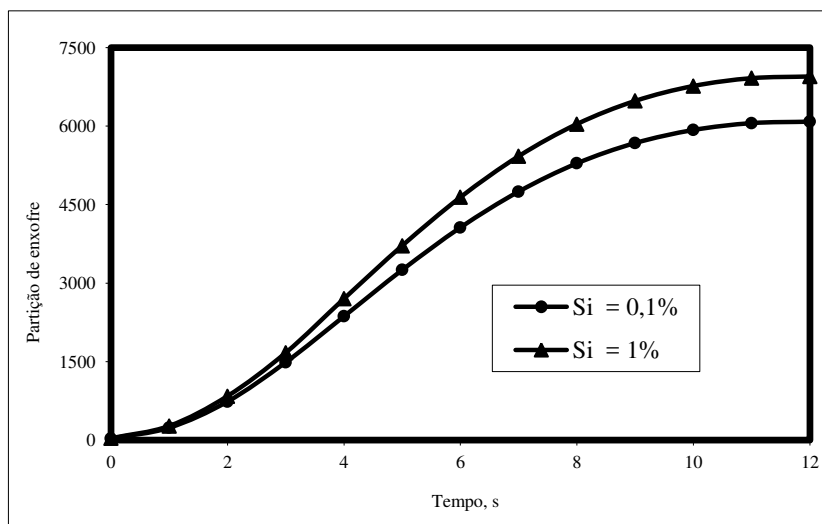


Figura 6.72 – Efeito do teor de silício do gusa sobre a partição de enxofre o metal líquido e a escória de topo.

6.3.11 Efeito do tamanho das partículas injetadas

Mudanças no tamanho inicial das partículas do reagente injetado implicam, necessariamente, em alterações nas taxas de aquecimento e de transferência de massa, na taxa de decomposição do material carbonatado, magnitude da área da interface de reação sólido-líquido, profundidade de penetração das partículas no metal líquido bem das taxas de escorificação das partículas na região do reator permanente. Por outro lado, a diminuição nas dimensões das partículas é intrinsecamente limitada pela habilidade de aglomeração e acentuação do entupimento do bico da lança submersa, além do aumento das perdas por arraste das mesmas pelo fluxo gasoso.

A incorporação de carbonatos ao reagente constitui um maneira barata e eficiente para geração de partículas finas de CaO , geradas durante a decomposição térmica do sub-reagente carbonatado, incorrendo em benefícios cinéticos importantes para o processo

de pré-tratamento do gusa além de propiciar a diminuição da vazão de gás de arraste – o que pode redundar em vantagens econômicas.

É de se esperar que, menores dimensões das partículas injetadas, desde que seja evitada a aglomeração, especialmente, resultem em maiores áreas de da interface sólido-líquido, favorecendo cineticamente a dessulfuração. Por isso, menores teores residuais de enxofre puderam ser estimados, quando do aumento do tamanho inicial médio das partículas injetadas, para uma dada condição operacional. Para tamanhos de 150, 300 e 450 microns, as taxas globais iniciais de dessulfuração foram – 0,0245; - 0,0238 e – 0,0233 moles de enxofre/ton./s, respectivamente.

A contribuição relativa às partículas dispersas no metal líquido decresceu com o aumento do tamanho médio das partículas devido à diminuição da área da interface metal-partícula dispersa. Para tamanhos de 150 e 450 microns, a contribuição relativa à escória de topo foi 72 e 69%, respectivamente. Por sua vez, para as dimensões mencionadas, a contribuição relativa às partículas dispersas no metal líquido foi 2 e 0,5%, respectivamente, principalmente devido à redução acentuada da magnitude da área da interface metal-partícula.

6.3.12 Pós injeção de gás inerte

Menores volumes de escória gerada, durante o processo de dessulfuração, desde que seja evitada a saturação da escória em íon sulfeto e portanto, com vistas a impedir a reversão deste componente da escória para o banho metálico, é de suma importância no dia-a-dia da indústria. No caso de injeção de misturas à base de CaO, os resultados previstos pelo modelo matemático mostraram que contribuições relativas às partículas dispersas no metal líquido e às partículas retidas nas bolhas, em virtude do principalmente pequeno tempo de residência, no total, não ultrapassaram a 10%. De modo que, quanto a dessulfuração do gusa por injeção de misturas à base de CaO, a contribuição relativa

ao reator permanente mostrou-se majoritária, isto é, $> 90\%$. Em alguns casos, para esta categoria de misturas, ao contrário de misturas à base de CaO-Mg, resultados de simulação do modelamento matemático, principalmente quando de baixas temperaturas iniciais de tratamento, massa relativamente altas de escória de arraste oriunda do alto-forno ($\pm 10\text{kg/ton.}$) e baixas vazões do gás de arraste, a contribuição total relativa ao reator transiente mostrou-se inferior a 30%. Mediante ao acima exposto, parece uma alternativa plausível, principalmente, com vistas a minimizar a geração de escória e a queda de temperatura do metal líquido, interromper a injeção do reagente e prosseguir o tratamento pela intervenção de um fluxo gasoso enérgico. Com tal procedimento, é possível, para uma dada modalidade de reagente e temperatura inicial de tratamento, eleger uma vazão de gás inerte, ou entre outras palavras, uma taxa de dissipação de energia adequada, de modo a alcançar teores finais de enxofre no gusa similares àqueles obtidos pelo processo de injeção de quantidades maiores de reagente, propriamente dito. A massa de escória de topo dependerá da massa de escória de arraste do alto-forno, taxa de injeção do reagente, duração da injeção do material particulado bem como das perdas por volatilização. Resultados do modelamento matemático proposto mostraram que maiores vazões do gás de inerte, após a interrupção da injeção do reagente, resultaram em teores finais de enxofre no gusa mais próximos daquelas referentes ao processo de injeção, propriamente dito, figura 6.73.

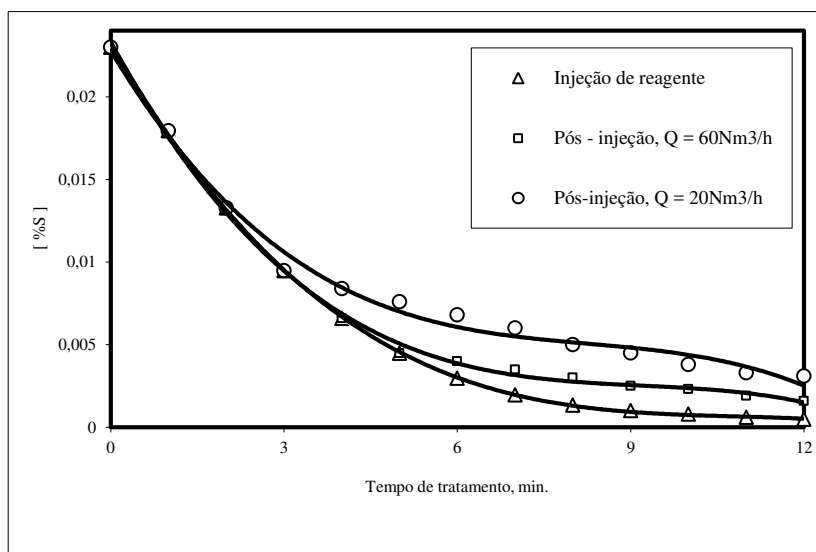


Figura 6.73 – Efeito da interrupção da injeção do reagente, seguido de injeção apenas de gás inerte.

6.3.13 Comparação entre o desempenho de dessulfuração por injeção e adição de reagente na panela.

Neste interim, são comparados os desempenhos da dessulfuração do gusa líquido quando da adição de reagentes sobre a superfície do metal, em presença de um fluxo de nitrogênio, e quando da injeção da mesma quantidade do reagente à base de CaO, por intermédio de lança submersas. Resultados do modelamento matemático mostraram que, para uma dada temperatura inicial de tratamento, é possível adicionar a mesma massa do reagente sobre a superfície do metal líquido e escolher uma vazão do gás inerte, suficientemente enérgica, de modo a alcançar magnitudes de eficiência de dessulfuração parecidas, figura 6.74.

Por outro lado, maiores fluxos de gás inerte, mesmo que o modelo matemático desconsidere a taxa de emulsificação metal-escória, implicaram em maiores taxas de dessulfuração do gusa pela escória de topo, ainda que resultasse em maiores áreas do olho da pluma gasosa e portanto, maiores oportunidades de reoxidação do metal líquido nesta

região do reator. Esta habilidade de reoxidação do gusa líquido pelo oxigênio atmosférico, com o aumento da vazão do gás inerte, e por conseguinte, maior tendência de reversão de enxofre da escória para o banho metálico, pode ser minimizada pelo emprego de agentes desoxidantes potentes, tal como arame de alumínio, magnésio, entre outros, com vistas na minimização do potencial de oxigênio na interface metal-escória.

A queda de temperatura quando da adição do reagente pelo topo do metal líquido, seguido da agitação do metal líquido por ação de um fluxo de gás inerte, mostrou-se menor comparativamente com a injeção de reagente.

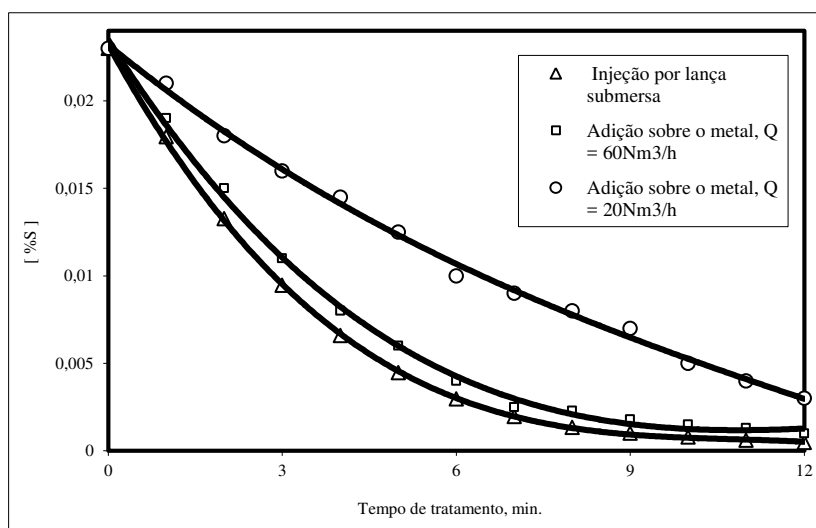


Figura 6.74 – Comparação entre o desempenho da dessulfuração por injeção e adição de reagente.

6.3.14 Injeção apenas de magnésio, com adição de reagente à base de CaO pelo topo.

Resultados de simulação mostraram que é possível adicionar a mesma massa de mistura à base de CaO, seguida da injeção apenas de Mg, e obter teores similares de enxofre quando da injeção simultânea de misturas à base de CaO e Mg, considerando-se uma

mesma vazão do gás de arraste e temperatura inicial de tratamento, figura 6.75. A contribuição relativa ao Mg, quando da adição do reagente a base de CaO sobre a superfície do metal líquido e injeção apenas de Mg, mostrou-se superior à contribuição do mesmo componente quando da injeção conjunta, figura 6.76. Em ambos os casos, a contribuição relativa ao magnésio mostrou-se majoritária, 72 e 69%, respectivamente. Tal fato, deveu-se ao aumento de fluxo difusivo de magnésio para o seio do metal líquido -- $\sim 2,7\%$ -- bem como ao aumento da concentração de magnésio na interface metal-bolha -- isto é, $\sim 5,6\%$.

A taxa inicial de dessulfuração do gusa pelo magnésio mostrou-se independente do método utilizado. No entanto, a eficiência global de dessulfuração, no que tange ao processo de injeção de misturas à base de CaO e Mg, mostrou-se superior aquela quando da adição da mistura à base de CaO sobre a superfície do metal líquido com injeção apenas de magnésio. Esta taxa foi de $-0,0315$ e $-0,0299$ moles de enxofre/ton./s, respectivamente. Contudo, no entanto, a eficiência de dessulfuração, para ambas técnicas consideradas, mostrou-se virtualmente similar.

Dos resultados teóricos abordados anteriormente, observou-se que o aumento da proporção relativa ao magnésio da mistura injetada de 1 para 3%, resultou em aumento da contribuição relativa a este componente de 21 para 69%, considerando-se a taxa de injeção de reagente de 32kg/min. de misturas CaO-Mg. Por outro lado, quando a taxa de injeção do reagente variou de 32 para 60kg/min., a contribuição relativa ao magnésio sobre a dessulfuração do gusa saturado em carbono permaneceu praticamente constante -- 21% -- em virtude do aumento das perdas do componente por volatilização.

As perdas de magnésio utilizando-se a técnica de adição de mistura à base de CaO com injeção apenas de Mg mostraram-se inferiores às perdas deste componente quando da injeção conjunta de misturas à base de CaO e de Mg. É importante salientar que, nesta oportunidade, ao contrário da co-injeção CaO-Mg, a injeção independente de vapor de Mg tem-se mostrado como uma alternativa plausível para minimizar as projeções e a

queda de temperatura do metal líquido, elevando sobremaneira a eficiência de dessulfuração bem como a taxa de utilização do magnésio.

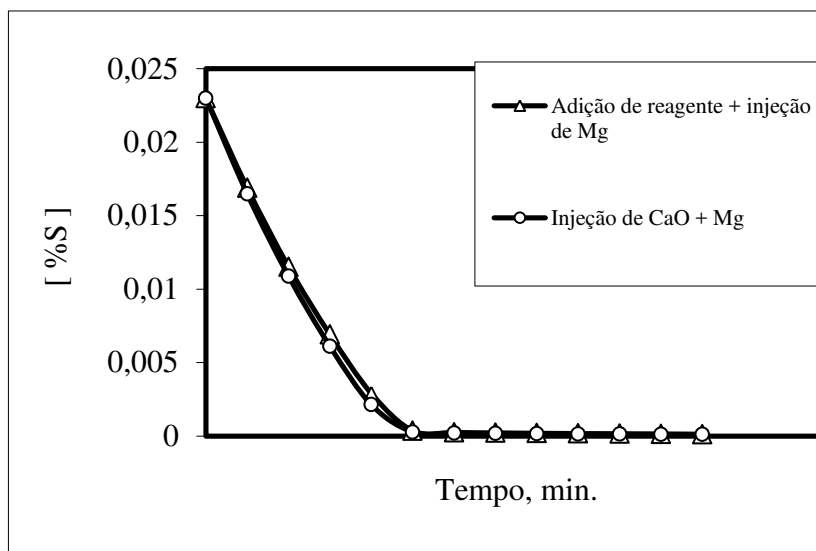


Figura 6.75 – Comparação entre o método de injeção de misturas CaO-Mg com o método de adição de misturas à base de CaO sobre o metal líquido, com injeção apenas de magnésio sobre o do desempenho de dessulfuração do gusa .

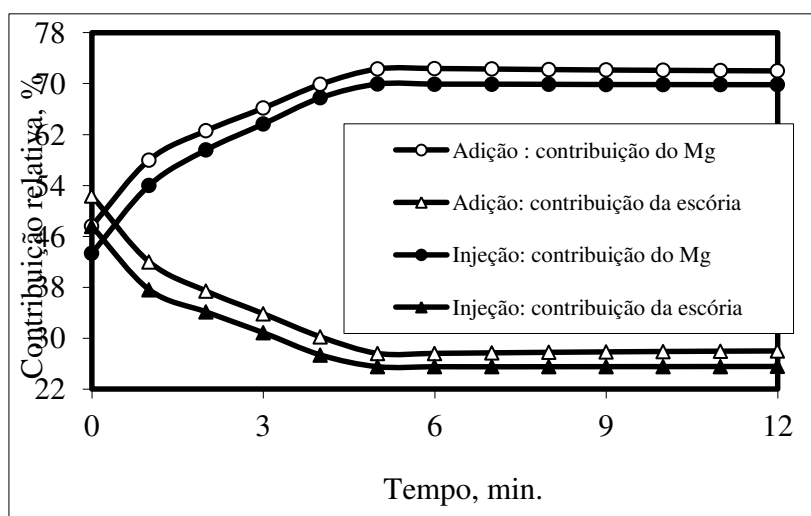


Figura 6.76 – Comparação entre o método de injeção de misturas CaO-Mg com o método

do de adição de misturas à base de CaO sobre o metal líquido, com injeção apenas de magnésio sobre as contribuições relativas ao Mg e à escória

CAPÍTULO 7- Conclusões

Deste estudo, no qual também se incluem aqueles apresentados nos apêndices 1 a 9, pôde-se obter as seguintes conclusões:

7.1 No que concerne à dessulfuração:

- i) Os efeitos da fração de decomposição do material carbonatado, dimensões das partículas do reagente injetado e a profundidade de injeção da lança mostraram pouco pronunciados sobre o desempenho global do processo.
- ii) Os efeitos da temperatura de tratamento, massa e composição da escória de arraste, relação sólido/gás bem como composição do reagente mostraram-se afetar significativamente a performance do processo.
- iii) Maiores teores iniciais de silício no gusa implicaram em maiores eficiências globais de dessulfuração, principalmente pela elevação do coeficiente de atividade do enxofre no gusa líquido.
- iv) A taxa de utilização do magnésio mostrou-se praticamente indiferente à variação do teor de silício inicial do gusa
- v) O aumento da taxa de injeção do reagente resultou em aumento das perdas de energia do reator decrescendo a eficiência global do processo, embora induzisse o aumento do coeficiente de partição de enxofre da escória de topo.
- vi) As perdas relativas de energia pelo olho da pluma e pela escória – convecção e radiação – decresceram significativamente com o aumento da taxa de injeção do reagente.
- vii) O aumento da taxa de injeção do reagente contendo carbonato decresceu as contribuições relativas às partículas dispersas no metal líquido e retidas nas bolhas, em virtude do decréscimo do tempos médios de residências destas.
- viii) A contribuição relativa ao magnésio mostrou-se praticamente independente a variações da taxa de injeção do reagente. Enquanto que, as perdas de magnésio

mostraram-se aumentar significativamente com o aumento da taxa de injeção do reagente.

- ix) O magnésio incorporado à mistura à base de CaO, analogamente ao carbonato, exerceu uma agitação suplementar ao banho aumentando a taxa de dissipação de energia no metal líquido, decrescendo os tempos médios de residência das partículas dispersas no banho e das bolhas.
- x) A taxa de utilização do magnésio mostrou-se independente da quantidade, tipo e composição da escória de topo.
- xi) Proporções pequenas de magnésio nas misturas à base de CaO, 1 a 3%, resultou em aumento significativo da contribuição global relativa ao reator transitório, ~ 28 a 60%, respectivamente.
- xii) As perdas térmicas relativas do processo de injeção mostraram-se insensíveis ao aumento da proporção relativa ao magnésio da mistura, ficando em torno de 43°C.
- xiii) As perdas térmicas pelo olho da pluma e pela escória – radiação e convecção – mostraram-se independente da proporção relativa ao Mg na mistura à base de CaO, ficando em cerca de 22%.
- xiv) A adição de misturas à base de CaO sobre a superfície do banho metálico conjuntamente à injeção de pequenas quantidades de magnésio mostrou-se uma alternativa plausível para o aumento da contribuição relativa ao reator transitório e diminuição das perdas térmicas.
- xv) O aumento da proporção relativa ao Na₂O, em detrimento do CaO da mistura, implicou em aumento da eficiência de dessulfuração, em especial, devido ao aumento da capacidade sulfídica da escória de topo.
- xvi) A presença e aumento de carepa no reagente implicou em menor eficiência de dessulfuração do gusa na região do reator permanente.
- xvii) Sob o ponto de vista termodinâmico ao aumento da proporção relativa à fluorita da mistura injetada implicou em diminuição da eficiência global de dessulfuração em virtude do decréscimo do coeficiente de partição de enxofre entre a escória de topo e o metal líquido. No entanto, sob o ponto de vista cinético, o aumento da proporção de fluorita no reagente, resultou em diminuição da viscosidade

da escória de topo, elevando o coeficiente de transferência de massa.

- xviii) O aumento da relação carepa/CaO resultou em menor eficiência de dessulfuração e elevação da tendência de reversão de enxofre da escória de topo para o banho.
- xix) A eficiência global de dessulfuração, durante o processo de injeção de reagentes, mostrou-se decrescer com o aumento da fração de decomposição do carbonato, em especial, devido ao decréscimo do tempo de residência das partículas e das bolhas no reator transitório.
- xx) As perdas térmicas inerentes à decomposição do material carbonatado mostraram-se praticamente compensadas pela oxidação do silício dissolvido no gusa líquido. No entanto, as perdas globais de temperaturas do reator mostraram-se fortemente aumentar com o aumento da proporção de carbonato na mistura injetada.
- xxi) O aumento da temperatura de tratamento implicou em aumento significativo da eficiência de dessulfuração em virtude do aumento de capacidade sulfídica da escória de topo.
- xxii) A contribuição relativa ao reator permanente elevou-se sobremaneira com o aumento da temperatura de tratamento. No entanto, a contribuição relativa ao magnésio mostrou-se decrescer fortemente com a elevação da temperatura, em virtude do aumento das perdas desse componente por volatilização e decréscimo na taxa de dissolução deste reagente.
- xxiii) A perda de temperatura do metal líquido mostrou-se fortemente aumentada com a elevação da temperatura de tratamento. No entanto, as perdas de energia pelo olho da pluma e escória – convecção e radiação – mostraram-se indiferentes à temperatura de tratamento. Em contrapartida, as perdas de energia pelas paredes do reator mostrou-se aumentar com a elevação da temperatura de tratamento.
- xxiv) O aumento da massa de escória de arraste proveniente do alto-forno decresceu a contribuição relativa à escória de topo, decrescendo a eficiência global de dessulfuração.
- xxv) As perdas de energia mostraram-se fracamente decrescer com a elevação da quantidade de escória de arraste.

- xxvi) A interrupção da injeção do reagente à base de CaO, seguida da agitação energética do banho metálico por um fluxo de nitrogênio, permitiu alcançar teores finais de enxofre comparáveis àqueles do processo de injeção, propriamente dito.
- xxvii) No caso de escórias de topo secas, gusas com altos teores iniciais de silício e altas quantidades de escória de arraste, a adição do reagente sobre a superfície do metal líquido seguida de agitação vigorosa do banho por meio de fluxo gasoso, em presença de agente desoxidante, pareceu mais plausível comparativamente com o processo de injeção propriamente dito.
- xxviii) Adições de finos de CaO, ainda no canal de corrida do alto-forno ou mesmo na calha de distribuição apresenta-se como uma alternativa plausível para a reforma da escória de arraste oriunda do alto-forno com vistas a minimizar a reversão de enxofre e o período de incubação da reação de dessulfuração.
- xxix) Adições de pequenas quantidades de óxido de sódio, barrilha, entre outros, ao reagente à base de CaO mostrou-se capaz de minimizar o efeito deletério da escória de arraste proveniente do alto-forno.
- xxx) Por outro lado, no caso de altas quantidades de escória de arraste do alto-forno, o aumento da taxa de injeção nos instantes iniciais do tratamento, para uma dada quantidade de escória de topo objetivada, mostrou-se plausível para o aumento da eficiência de dessulfuração, dessiliciação e desfosforação.

7.2 No que concerne a desfosforação do gusa

- i) A reação desfosforação do gusa, por misturas à base de CaO, ocorreu majoritariamente na região do reator permanente, isto é, > 90%.
- ii) A reação de desfosforação teve início quando os teores de silício e de manganês do gusa 0,18 e 0,20 %, respectivamente.
- iii) Menores quantidades de escória de arraste proveniente do alto-forno refletiram em menor eficiência de desfosforação.
- iv) Menores temperaturas de tratamento implicaram em maiores eficiências de des-

fosforação do gusa, em virtude da exotermicidade da reação propriamente dita. Por outro lado, maiores vazões do gás inerte resultaram em maiores taxas de desfosforação do gusa pela escória de topo.

- v) Maiores quantidades de escória de topo implicaram em aumento da taxa de desfosforação do gusa por misturas à base de $\text{CaO-Na}_2\text{O}$.
- vi) O aumento da quantidade relativa do componente alcalino redundou em aumento do desempenho de desfosforação, principalmente, pelo aumento da capacidade fosfídica da escória de topo.
- vii) A eficiência de desfosforação do gusa por escórias de topo mostrou-se fortemente prejudicada pelo aumento da quantidade de escória de arraste.
- i) Maiores relações $\text{CaO/Na}_2\text{O}$ implicaram em menores eficiências de desfosforação e maior habilidade de reversão de fósforo da escória de topo para o gusa.
- viii) A elevação da relação carepa/ CaO resultou em aumento da eficiência de desfosforação do gusa e decréscimo da tendência de reversão de fósforo da escória de topo para o banho metálico.

7.3 No que concerne a dessiliciação do gusa

- i) A reação de dessiliciação do gusa líquido, por misturas à base de CaO , ocorreu majoritariamente na região do reator permanente, isto é, $> 90\%$.
- ii) A eficiência global de dessiliciação do gusa mostrou-se fortemente decrescer com ao aumento da temperatura de tratamento
- iii) Maiores vazões do gás inerte implicaram em maiores taxas de dessiliciação do gusa por misturas à base de $\text{CaO-Na}_2\text{O}$.
- iv) Maiores quantidades de escória de topo implicaram em fraco aumento da eficiência de dessiliciação do gusa por misturas à base de $\text{CaO-Na}_2\text{O}$.
- v) A taxa de dessiliciação do gusa mostrou-se independente da relação $\text{CaO/Na}_2\text{O}$, carepa/ Na_2O e carepa/ CaO .

7.4 No que concerne à distribuição do Mn entre o banho metálico e a escória de topo.

- i) O aumento da vazão do gás inerte implicou em aumento da taxa de remoção do manganês do gusa pela escória de topo.
- ii) A taxa de remoção do manganês do gusa pela escória de topo mostrou-se decrescer significativamente com o aumento da temperatura de tratamento.
- vi) Maiores quantidades de escória de topo implicaram em maiores eficiências de remoção do manganês do gusa por misturas à base de $\text{CaO-Na}_2\text{O}$.
- vii) Maiores relações $\text{Na}_2\text{O/CaO}$ implicaram em fraco aumento da eficiência de remoção do manganês pela escória de topo .
- viii) O aumento da relação carepa/ Na_2O resultou em aumento da taxa de remoção do manganês pela escória de topo e menor tendência à reversão deste componente da escória de topo para o banho metálico.
- ix) O aumento da relação carepa/ CaO refletiram em maiores taxas de remoção do manganês pela escória de topo.

CAPÍTULO 8- Contribuições originais

Embora, o modelamento matemático proposto não considere as taxas de volatilização de sulfetos e óxidos através da interface escória-atmosfera, as seguintes contribuições originais podem ser ressaltadas:

- i) Acoplamento de reações nas regiões dos reatores permanente (metal-escória de topo) e transitório (partícula dispersas no banho e partículas retidas nas bolhas).
- ii) Formulação de um modelo único para a dessiliciação, dessulfuração e desfosforação do gusa, com vistas a estimar as contribuições relativas à escória de topo, partículas dispersas no metal líquido, partículas residentes nas paredes das bolhas bem como do magnésio dissolvido no banho metálico e retido nas bolhas.
- iii) Concepção de ábaco correlacionando parâmetros cinético e termodinâmico com a eficiência de dessiliciação, desfosforação e dessulfuração, durante a injeção de reagentes sólidos isento de componentes voláteis, tal como, o magnésio.
- iv) Evidenciamento dos efeitos da quantidade e composição de escória de arraste proveniente do alto-forno e/ou de escória retida em tratamento prévio sobre a performance do processo.
- v) Desenvolvimento de modelo para a previsão do comportamento térmico do processo de injeção de reagentes, em termos dos parâmetros operacionais envolvidos. (Apêndice 3)
- vi) Desenvolvimento de modelos cinéticos para a quantificação da fração de decomposição do carbonato do reagente e da taxa de escorificação do CaO injetado sobre a eficiência do processo, em termos dos parâmetros operacionais envolvidos no processo de injeção (Apêndices 6 e 7).

CAPÍTULO 9- Relevância

É sabido que, nas operações de pré-tratamento do gusa, no carro-torpedo ou na panela de transferência, a eficiência global do processo – dessulfuração, dessiliciação e desfosforação -- está complexa e intimamente associada às dimensões, natureza química e composição das partículas injetadas, quantidade e composição iniciais de escória de arraste proveniente do alto-forno, quantidade e composição iniciais de escória retida em tratamentos prévios, vazão e tipo do gás de arraste, geometria e posicionamento da lanca, relação sólido/gás, geometria do reator, taxa de desgaste do revestimento do reator, taxa de escorificação do material injetado, volume e composição iniciais do metal líquido a ser tratado, entre outros.

A seleção do material a ser injetado deve indubitavelmente obedecer a critérios que levem em conta as disponibilidades peculiares a cada usina, associadamente a menores volumes de escória gerada, menores impactos ambientais, baixos custos de produção e maiores taxas de utilização do reagente. Tratamentos do gusa líquido, em escala piloto, principalmente, quando o reagente é adicionado pelo topo do reator ou mesmo no canal de corrida do alto-forno, têm mostrado que a taxa de agitação do banho pelo fluxo gasoso -- 6 a 20 Nm³/h -- exerce efeitos marcantes sobre a dessulfuração e desfosforação do gusa comparativamente com as propriedades físicas e químicas das escórias adicionadas bem como da escória de arraste do alto-forno.

Por outro lado, nos processos de injeção de reagentes multicomponentes, taxa e profundidade de injeção, granulometria, composição e tipo de reagente têm-se mostrado importantes a medida que a quantidade de escória de arraste oriunda do alto-forno aumenta-se, uma vez que decresce a habilidade dessulfurante e desfosforante do reagente, principalmente nos instantes iniciais do tratamento. Nos processos de injeção, a quantidade de reagente principalmente, nos instantes iniciais do tratamento, bem como a relação sólido/gás são indiscutivelmente importantes em comparação com aqueles de adição pelo topo. Por outro lado, na prática industrial, a presença de escória de cobertura

associadas a maiores taxas de injeção iniciais do reagente deverá resultar em menores taxas de oxidação do metal líquido, beneficiando a reação de dessulfuração e/ou de desfosforação, na região do reator permanente.

De modo geral, nos processos de injeção de reagentes sólidos, por meio de lança submersa ou de plugues porosos, pode-se observar que a contribuição relativa ao reator permanente é predominante, isto é, $> 90\%$. É importante denotar que, em escala industrial, principalmente nos casos das operações de pré-tratamento de gusas, a eficiência global de uma dado processo pode ser ampliada com o melhoramento cinético do reator transitório, pelo controle parâmetros que asseguram maiores índices de dispersão e tempos de residência das partículas nas bolhas e dispersas no metal líquido. A guisa de exemplo, ao contrário de misturas à base de CaO, a injeção conjunta de CaO e Mg, com pequenas quantidades relativas deste último, pode resultar em contribuição global relativa ao reator transitório em torno de 60%

Por outro lado, sabe-se que as características fluidodinâmicas da região da pluma e, portanto, os parâmetros operacionais citados anteriormente, exercem fortes efeitos sobre a contribuição relativa ao reator transitório, tanto no que tange aos mecanismos de transferência de massa, calor e momento; tempo de residência das partículas bem como a intensidade da dispersão e recirculação das mesmas no metal líquido. Por isso, um balanço térmico ao longo do processo de injeção é de vital importância para a avaliação das diversas contribuições relativas às várias regiões do reator – panela ou carro-torpedo. Ademais, a importância do controle e otimização da contribuição global relativa ao reator transitório, principalmente no que tange a contribuição das partículas dispersas no metal líquido, permanece ainda obscura, motivando profundas controvérsias, e motivo ainda de investigação.

É importante salientar, neste interim, que ainda se mostre impraticável exercer completo controle sobre o valor da contribuição global relativa ao reator transitório – região da pluma trifásica -- a quantificação do mesmo é extremamente importante no que diz respeito aos cálculos correspondentes ao desempenho do processo, principalmente, na seleção do

reagente e das condições operacionais, resultando em menor consumo específico do mesmo bem como em menor dispersão de resultados, associadamente a menores tempos de tratamento.

É importante ressaltar que, nos últimas duas décadas, esforços significativos têm sido devotados na busca da descrição correta bem como a otimização dos processos de transporte de calor, momento e massa, nos reatores siderúrgicos – panela, carro-torpedo, distribuidor da máquina de lingotamento contínuo do aço, entre outros, tanto sob condições isotérmicas ou não, através do emprego de modelamentos físicos e matemáticos cada vez mais sofisticados, com vistas no aumento da produtividade, da qualidade, reprodutibilidade e da estabilidade operacional de um dado reator industrial ou mesmo com vistas a inovações tecnológicas.

As técnicas de análise e controle do comportamento de reatores metalúrgicos, do ponto de vista de modelagem física e matemática, atrelados à técnicas computacionais mais e mais sofisticadas, podem ser consideradas razoavelmente bem estabelecidas. Entretanto, como as características geométricas dos vários reatores bem como as práticas operacionais são específicas de cada usina os resultados disponíveis na literatura não são, em geral, aplicáveis diretamente a um dado processo em específico, o que requer estudos minuciosos caso a caso.

Neste sentido, o modelamento matemático proposto permite a otimização do desempenho do processo de pré-tratamento do gusa, em panelas industriais, tanto no que concerne ao reator permanente e transitório pela eleição judiciosa dos parâmetros cinético e termodinâmico característicos. O modelamento contabiliza, ainda, as perdas térmicas do processo de injeção, os efeitos da decomposição do carbonato e da escorificação do reagente sobre a performance do primeiro.

CAPÍTULO 10- Sugestões para trabalhos futuros

A seguir são sugeridos temas para investigações futuras, tanto no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFOP quanto da UFMG:

- i) Comportamento fluidodinâmico da pluma trifásica (sólido-gás-líquido) no carro-torpedo: Modelamento físico e matemático.
- ii) Modelamento matemático da dessiliciação do gusa no canal de corrida do alto-forno e/ou na calha de distribuição.
- iii) Modelamento matemático da dessulfuração do aço líquido no reator IR-UT (Injection Refining Up Temperature).
- iv) Modelamento matemático da descarburização do aço líquido na interface metal-escória em forno de indução a vácuo.
- v) Modelamento matemático da desfosforação redutora do aço líquido durante a injeção de carga sólida.
- vi) Cinética de reoxidação do banho metálico durante a injeção de reagente e durante a pós-injeção de gás e seus efeitos sobre a reversão de enxofre
- vii) Estudo cinético da erosão do revestimento refratário da panela industriais durante o processo de injeção.
- viii) Efeito da escória retida sobre a performance de dessulfuração do gusa líquido no carro-torpedo: Reversão de enxofre.
- ix) Efeito do FeO sobre a trajetória de escorificação do CaO em escórias de aciaria

LD.

- x) Modelamento físico e matemático da recirculação de partículas no metal líquido em panelas industriais durante a injeção de reagentes sólidos.
- xi) Modelamento físico para estudo dos efeitos térmicos sobre o fluxo de aço líquido e misturamento no carro-torpedo durante a injeção,
- xii) Modelamento físico e matemático da descarburização do aço líquido no processo de refino secundário REDA – Revolutionary Degassing Activator

CAPÍTULO 11- Simbologia

A_b^{tot} = área total da interface metal-bolha, m^2 ;

A_{bol} = área da interface metal-bolha, m^2 ;

A_{Esc} = área da interface metal-escória, m^2 ;

A_p^{tot} = área total da interface metal-partícula dispersa, m^2 ;

C_p = capacidade fosfática da escória de topo;

C_s = capacidade sulfídica da escória de topo;

d_b = diâmetro médio das bolhas, m;

d_p = diâmetro médio das partículas dispersas no metal líquido, m;

d_{reator} = diâmetro da panela, m;

D_i = coeficiente de difusão do espécie ' i' no metal, m^2/s ;

D_{Mg} = coeficiente de difusão do espécie ' Mg no metal, m^2/s ;

E_i = Eficiência de remoção da espécie "i", %

E_o = número de Eötovos ;

f = fração de partículas retidas nas bolhas;

f_c = coeficiente de atividade do carbono;

f_o = coeficiente de atividade do oxigênio;

g = aceleração gravitacional, m/s^2 ;

H = altura da panela e profundidade de injeção, respectivamente, m;

H' = Número adimensional;

h_o = atividade do oxigênio no banho, ref. % em peso;

h_s = atividade do enxofre no banho, ref. % em peso;

I = taxa de injeção do reagente, kg/s ;

I_{efet} = taxa efetiva de injeção do reagente, que será acumulado no reator permanente, kg/s;

J_i^b = fluxo da espécie i através da interface metal-bolha, $kmoles/s.m^2$

J_{FeO}^{eg} = fluxo da espécie FeO para a interface escória-gás, $kmoles/s.m^2$

J_{FeO}^{em} = fluxo da espécie FeO para a interface metal-escória, $kmoles/s.m^2$

$J_{FeO_{1.5}}^{eg}$ = fluxo da espécie $FeO_{1.5}$ da interface escória-gás para o seio da escória de topo,

kmoles/s.m^2

$J_{\text{FeO}_{1.5}}^{\text{em}}$ = fluxo da espécie $\text{FeO}_{1.5}$ para interface metal-escória, kmoles/s.m^2

J_i^b = fluxo da espécie i através da interface metal-bolhas, kmoles/s.m^2

J_i^p = fluxo da espécie i através da interface metal-partícula dispersa, kmoles/s.m^2

J_i^{per} = fluxo da espécie i através da interface metal-escória, kmoles/s.m^2

K_T = constante de equilíbrio

k_C = coeficiente de transferência de massa de C através do metal líquido, m/s ;

$k_{\text{FeO}_{1.5}}^{\text{eg}}$ = coeficiente de transferência de massa de $\text{FeO}_{1.5}$ através da camada limite do lado da interface escória-gás, m/s ;

$k_{\text{FeO}}^{\text{em}}$ = coeficiente de transferência de massa de FeO através da camada limite do lado da interface metal-escória, m/s ;

$k_{\text{FeO}_{1.5}}^{\text{em}}$ = coeficiente de transferência de massa de $\text{FeO}_{1.5}$ através da camada limite do lado da interface metal-escória, m/s ;

$k_{\text{FeO}}^{\text{esc}}$ = coeficiente de transferência de massa de FeO através da escória de topo, m/s ;

k_i^b = coeficiente de transferência de massa de i através da interface metal-bolha do lado do metal, m/s ;

k_i^{esc} = coeficiente de transferência de massa de i através da interface metal-escória do lado da escória, m/s ;

k_i^p = coeficiente de transferência de massa de i através da interface metal-partícula dispersa do lado do metal, m/s ;

k_i^{per} = coeficiente de transferência de massa global de i através da interface metal-escória m/s ;

k_i^m = coeficiente de transferência de massa de i através da interface metal-escória do lado do metal, m/s ;

k_{Mg} = coeficiente de transferência de massa de Mg na interface metal-bolha do lado do metal, m/s ;

$k_{\text{Mn}}^{\text{esc}}$ = coeficiente de transferência de massa de Mn através da camada limite do lado do metal-escória, m/s ;

k_O = coeficiente de transferência de massa de oxigênio através da camada limite do lado do metal-escória, m/s ;

L_i^b = coeficiente de partição de “ i ” entre o metal e as partículas retidas nas bolhas;

- L_i^{esc} = coeficiente de partição de “i” entre o metal e a escoria de topo;
 L_i^p = coeficiente de partição de “i” entre o metal e a partícula dispersa;
 L_{Mn}^{esc} = coeficiente de partição do Mn entre o metal e a escoria de topo;
 L_O = coeficiente de partição do oxigênio entre o metal e a escoria de topo;
 L_P = coeficiente de partição do fósforo entre o metal e a escoria de topo;
 L_S = coeficiente de partição do enxofre entre o metal e a escoria de topo;
 L_{Si} = coeficiente de partição do silício entre o metal e a escoria de topo;
 M = número de Morton ;
 M_C = Massa atômica do carbono, kg
 $M_{Esc}^{t=0}$ = massa de escória de arraste proveniente do alto-forno , kg/ton. de gusa;
 M_{FeO} = massa molecular do FeO, kg;
 $M_{FeO_{1.5}}$ = massa molecular do FeO_{1.5}, kg;
 M_i = massa atômica de “i”, kg
 m_i^b = massa de “i” removido pelas partículas do reagente retidas nas bolhas¹, kmols
 m_i^p = massa de “i” removido pelas partículas do reagente dispersas no metal líquido, kmols
 M_L = Massa de metal líquido, tonelada
 M_{Mg} = massa molecular do magnésio kg;
 M_{Mn} = massa molecular do manganês, kg;
 $m_{sól}$ = quantidade de sólido formado sobre uma CaO dispersa no metal líquido, kg
 $m_{sól}^{tot}$ = quantidade de sólido formado sobre as partículas de CaO dispersas no metal líquido, kmoles
 M_P = massa molecular do fósforo, kg;
 $M_{PO_4^{3-}}$ = massa molecular do íon fosfato na escória, kg;
 N_p = número de partículas dispersas no metal líquido;
 P_a = pressão atmosférica, atm
 P_r = pressão de referência, atm
 P_{CO}^* = pressão saturação de CO, atm
 Pe = Número de Peclet
 P_r = pressão, atm.;
 Q = vazão total do gás na interface metal-escória, m³/s;

Q_N = vazão total do gás, Nm^3/s ;

R_i^{bol} = taxa de remoção da espécie i na interface metal-bolha, kmoles/s ;

R_i^{part} = taxa de remoção da espécie i na interface metal-partícula dispersa, kmoles/s ;

R_i^{per} = taxa de remoção da espécie i na interface metal-escória, kmoles/s ;

R_S^{bol} = taxa de remoção do enxofre pelo magnésio na interface metal-bolha, kmoles/s ;

R_S^{dis} = taxa de remoção do enxofre pelo magnésio dissolvido no metal líquido, kmoles/s ;

R_S^{Mg} = taxa de dessulfuração do gusa pelo magnésio, kmoles/s ;

Re = número de Reynolds

R_V = raio do reator, m;

Sc e Sh = números de Schmidt e Sherwood ;

t = tempo s;

T = temperatura do banho, K;

T_O = temperatura inicial do gás, K;

t_e = tempo de exposição, s

u_b = velocidade média das bolhas, m/s;

V_p = volume médio das partículas do reagente, m^3 ;

V_S = velocidade superficial do gás, cm/s;

%vol = % de voláteis da carga injetada;

β = coeficiente empírico, igual a 500, $\text{m}^{-0.5}$;

δ_{esc} = grau de perturbação

ε = taxa de dissipação de energia no banho, m^2/s^3 ;

$\varepsilon_{\text{sól}}$ = espessura da camada de sólido sobre a partícula, m^2 ;

Φ = fator forma da partícula;

Φ = gas hold-up;

Λ = basicidade ótica ;

λ = parâmetro termodinâmico característico ;

μ = viscosidade dinâmica molecular do banho;

$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ = viscosidade dinâmica molecular da água a 298 K;

ν = viscosidade cinemática do banho, (m^2/s) ;

$\Delta\rho$ = diferença entre a massa específica do líquido e a massa específica do gás, kg/m^3

ρ_{esc} = massa específica da escória de topo, kg/m^3 ;

ρ_p = massa específica da partícula de reagente, kg/m^3 ;

σ = tensão interfacial gás-metal, dinas/cm.

τ_p = tempo médio de residência das partículas dispersas no metal-líquido, s;

$[\%C]$ = concentração do carbono no gusa líquido, % em peso

$[\%C]_i$ = concentração do carbono na interface metal-bolha, % em peso

$[\%C]^*$ = concentração do carbono na interface metal-bolha, % em peso

$[\%Fe]$ = concentração da espécie do Fe no metal líquido, % em peso

$[\%Fe]_i$ = concentração da espécie do Fe na interface metal-escória, % em peso

$[\%i]$ = concentração temporal da espécie de “i” no gusa líquido, % em peso

$[\%i]_i$ = concentração de “i” na interface metal-bolha, % em peso

$[\%i]_i^P$ = concentração de “i” na interface metal-partícula dispersa, % em peso

$[\%i]_i^P$ = concentração de “i” na interface metal-partícula dispersa, % em peso

$[\%i]_o$ = concentração inicial da espécie de “i” no gusa líquido, % em peso

$[\%O]_i$ = concentração da espécie do oxigênio na interface metal-escória, % em peso

$[\%O]^*$ = concentração da espécie do oxigênio na interface metal-bolha, % em peso

$[\%Mg]_{\text{eq}}$ = concentração de equilíbrio do magnésio, % em peso

$[\%Mg]_i^{\text{sat}}$ = concentração de saturação do magnésio, % em peso

$[\%Mn]$ = concentração da espécie do Mn no metal, % em peso

$[\%P]$ = concentração da espécie do Mn no metal, % em peso

$[\%Si]$ = concentração da espécie do Si no metal, % em peso

$(\%FeO)$ = concentração temporal do FeO na escória de topo, % em peso

$(\%FeO)_{t=0}$ = concentração inicial de FeO na escória de arraste, % em peso

$(\%FeO)^{\text{eg}}$ = concentração do FeO na interface escória-gás, % em peso

$(\%FeO)^{\text{eg}}$ = concentração do FeO na interface escória-gás, % em peso

$(\%FeO)_{p0}$ = concentração inicial de FeO na carga injetada, % em peso

$(\%FeO)_{1.5}^{\text{eg}}$ = concentração do $FeO_{1.5}$ na interface escória-gás, % em peso

$(\%FeO)_{1.5}^{\text{em}}$ = concentração do $FeO_{1.5}$ na interface metal-escória, % em peso

$(\%i)_i$ = concentração de “i” na interface metal-escória, % em peso

$(\%i)_o$ = concentração de “i” na escória de arraste, % em peso

$(\%i)_{pó}$ = concentração de “i” na carga injetada, % em peso

$(\%i)^{t=t}$ = concentração de “i” na escória de topo, % em peso

$(\%i)_b^{t=\tau_p}$ = concentração de “i” na partícula retida na bolha, % em peso

$(\%i)_p^{t=\tau_p}$ = concentração de “i” na partícula dispersa no metal líquido, % em peso

$(\%MnO)$ = concentração do MnO na escória de topo, % em peso

$(\%MnO)_{pó}$ = concentração do MnO no reagente injetado, % em peso

$(\%MnO)_{t=0}$ = concentração do MnO na escória de arraste, % em peso

$(\%P)$ = concentração de fósforo na escória de topo, % em peso

$(\%SiO_2)$ = concentração de sílica na escória de topo, % em peso

CAPÍTULO 12- Referências Bibliográficas

1. SZEKELY E EL-KADDAH, J *Mathematical Model for Desulphurization Kinetics in Argon-stirred Ladles.* **Ironmaking and Steelmaking**, No. 6, pp. 269 -277, 1981
2. OHGUCHI, S, ROBERTSON, D.D.C, DEO, B, GRIEVENSON, P & JEFFES, J.H. E *Simultaneous Dephosphorization and desulphurization of Molten Pig Iron* **Iron-making and Steelmaking**. Vol. 11, No. 4, pp. 202 - 213, 1984
3. ROBERTSON, D.D.C, DEO, B & OHGUCHI, S. *Multicomponent Mixed transport-control Theory for Kinetics of Coupled Slag/Metal and Slag/Metal/Gas Reactions: Application to desulphurization of Molten Iron.* **Ironmaking and Steelmaking**. Vol. 11, No. 1, pp. 41 55, 1984
4. OHGUCHI, S & ROBERTSON, D.G.C *Kinetic Model for Refining by Submerged Powder Injection: Part I: Transitory and Permanent-Contact Reactions.* **Ironmaking and Steelmaking**, vol., 11, No. 5, pp. 262-273, 1984
5. OHGUCHI, S *Accretion Growth and Slag-Metal Reactions in Injection Metallurgy.* A thesis presented for degree of Doctor of Philosophy, **University of London**, 1983
6. MORI, K, FUKA,I. Y & KAWAI, Y *Rate of dephosphorization of Liquid Iron-Carbon Alloys by Molten Slags* Transactions ISIJ, vol. 28, pp. 315 –318, 1988
7. IWAMASA, P.K & FRUEHAN, R.J *Effect of FeO in the Slag and Silicon in the Metal on the Desulfurization of Hot Metal.* **Metallurgical and Materials Transactions B**, vol. 28, No. 1, pp. 47-58, 1997
8. KAWAI, Y, SHINOZAKI, N & MORI, K *Rate of Transfer of Manganese Across Metal-Slags Interface and Interfacial Phenomena* **Canadian Metallurgical Quarterly**, vol. 21, No 4, pp. 385-391, 1982
9. KAWAI,Y & MORI, K *Equilibrium and Kinetics of Slag-Metal Reactions.* **Transactions ISIJ**, vol. 13, pp. 303- 313, 1983
10. EMI, T. & IIDA, Y. *Impact of Injection Metallurgy on the Quality of Steel Products.* In Scaninject III, part I, **3rd International Conference on Refining of Iron and Steel by Powder Injection**, Lulea, Sweden, pp. 1.:1 - 1-31, 1983
11. WEI, P, SANO, M, HIRASAWA, M & MORI, K. *Kinetics of Phosphorus Transfer*

- between Iron Oxide Containing Slag and Molten Iron of High Carbon Concentration under Ar-O₂ Atmosphere.* **ISIJ International**, vol. 33, No 4, pp. 479-487, 1993
12. KITAMURA, S, KITAMURA, T, SHBATA, K, MIZUKAMI, Y, MUKAWA, S & NAKAGAWA, J *Effect of Stirring Energy, Temperature and Flux Composition on Hot Metal Dephosphorization Kinetics* **ISIJ International**, vol. 31, No 11, pp. 1322-1328, 1991
 13. KITAMURA, S, KITAMURA, T, AINDA, E, SAKOMURA, R, KANEKO, T & NUIBE, T *Development of Analysis and Control Method for Hot Metal Dephosphorization Process by Computer Simulation* **ISIJ International**, vol. 31, No 11, pp. 1329-1335, 1991
 14. FARIAS, L.R & IRONS, G.A *Gas-Particle-Liquid Dynamics in Powder Injection Processes.* **In Pretreatment of Blast Furnace Molten Iron, ISS**, pp. 159 –168, 1987
 15. MITSUO, T, SHOJI, T, HATTA, Y, ONO, H, MORI, H & KAI, T. *Improvement of Desulfurization by addition of Aluminum to hot Metal in the Lime Injection Process.* **Transactions of the Japan Institute of Metals**, vol. 23, No. 12, pp. 768-779, 1982
 16. VORONOVA, N. A *Desulfurization of Hot Metal by Magnesium* **The International Magnesium Association and Iron and Steel Society**, 1983
 17. MORI, K, DOI, S, KANEKO, T & KAWAI, Y *Rate of Transfer of Phosphorus Between Metal and Slag* **Transactions ISIJ**, vol. 16, pp. 261 –269, 1978
 18. SZEKELY, J & THEMELIS, N. J. *Rate Phenomena in Process Metallurgy* **Wiley-Interscience**. John Wiley and Sons, N.Y, USA, 1971
 19. RIBOUD, P. & VASSÉ, R. *Steel Desulfurization in Secondary Refining: Conclusions from Theoretical and Industrial Results.* **Revue de Metallurgie- CIT**, pp. 802-810, 19985
 20. ABEL, C, FRUEHAN, R.J & VASSILICOS, A *Physical Modelling of Bottom-Blown Continuous Steelmaking. Part II: Development of Mass Transfer Correlations and Process Feasibility* **Transactions of ISS, Iron and Steelmaker**. Vol. 22, No. 8, pp. 49-64, 1995
 21. SAHAI, Y & GUTHRIE, R.I.L *Hydrodynamics of Gas Stirred Melts : Part II Axisymmetric Flows.* **Metallurgical Transactions B**, vol. 13B, pp. 203-211, 1992

22. SANO, M. & MORI, K. *Dynamics of Bubble Swarms in Liquid Metals*. **Transactions ISIJ**, vol. 20, No. 10, pp. 668-674, 1980
23. SANO, M. & MORI, K.: *Size of Bubbles in Energetic Gas Injection into Liquid* **Transactions ISIJ**, vol. 20, No. 10, pp. 675-681, 1980
24. ENGH, T. A. : *Principles of Metallurgy Refining*. **Oxford University Press**, N.Y, 1992
25. LIU, X, WIJIK, O, SELIN, R. & EDSTRÖM, O *Effects of Additives in BaO-BaF₂-MnO Slag on Phosphate and Manganese Capacities*. **ISIJ International**, vol. 38, No. 1, pp. 35-45, 1998,
26. MAZUMDAR, D *The Physical and Mathematical Modeling of Gas Stirred Ladle systems* **ISIJ International** vol. 35, No. 1, pp. 1-20, 1995
27. YOUNG, R.W., DUFFY, J.A, HASSAL, G.J. & XU,, Z. *Use of Optical Basicity Concept for Determination Phosphorus and Sulphur Slag-Metal Partitions* . **Iron-making and Steelmaking**, vol. 19, N^o.3, pp. 219-192, 1992
28. GAYE, H, GATELLIER, C, NADIF, C & RIBOUD, P. *Reactions Metal-laitier et Controle de la Composition des Inclusions Residuelles en Metallurgie Secondaire* **Revue de Metallurgie – CIT**, V0. 84, No. 1, 759-771, 1987
29. SOSINSKY, D & SOMERVILLE, I. D. *The composition and Temperature Dependence of the Sulfide Capacity of Metallurgical Slags*. **Metallurgical Transactions B**, vol. 17B, pp. 331-337, 1986
30. INOUE, A, KOMATSU, Y & KUWANO, S *Efficiency and Effect of Na₂O Addition to CaO-Based Slags for the Metal Dephosphorization*. 4th International Conference on Molten Slags and Fluxes, **ISIJ International**, pp. 298-301, 1992
31. BERGMAN, A. & GUSTAFSON, A. *On the Relation between Optical Basicity and Phosphorus Capacity of Complex Slags*. **Steel Research**, vol. 59, pp. 281-288, 1988
32. BERGMAN, A. & GUSTAFSON, A. *Use of Optical Basicity to Calculate Phosphorus and Oxygen Content in Molten Iron*. **Proceedings 3rd International Conference On Metallurgical Slags and Fluxes**, pp. 150-152, 1991
33. BERGMAN, A. *Representations of Phosphorus and Vanadium Equilibria between Liquid Iron and Complex Steelmaking Type Slags*. **Transactions ISIJ**, vol. 28, pp.

945-955 1988

34. INOUE, R. & SUITO, H. : *Phosphorus Distributions between Soda and Lime-based Fluxes and Carbon-saturated Iron Melts*. **ISIJ International**, vol. 35, No. 3, pp. 258 - 265, 1995
35. HASSAL.G.J., JACKAMAN, D.P. & HAWKINS, R.J. *Phosphorus and Sulphur Removal from Liquid Steel in Ladle Steelmaking Processes*. **Ironmaking and Steelmaking**, vol. 18, No. 5, pp. 359- 369, 1991
36. IWAMASA, P.K & FRUEHAN, R.J *A Kinetic Model Demonstrating the Effect of FeO in the Slag and Silicon in the Metal on Hot Metal Desulfurization*. **Steelmaking Conference Proceedings**, pp. 383-396, 1998
37. DEO, B & BOOM, R. *Fundamentals of Steelmaking Metallurgy*. Prentice-Hall, New York, 1993

CAPÍTULO 13- Bibliografía Adicional

1. GATELLIER, C., GROSJEAN, J.C., REBOUL, J.P. *Les Études IRSID sur le Prétreatment de la Fonte.* **Revue de Metallurgie - CIT**, pp. 743-752, 1963
2. NAKAJIMA, Y & MORIYA, T. *Comparison of Reaction Behavior Between Powder Injection and Powder Top-Blowing During Hot Metal Pretreatment by Soda Ash.* In **Pretreatment of Blast Furnace Molten Iron, ISS**, pp. 87 - 93, 1987
3. NISHIMURA, H. & AKIZUKI, H. *Casthouse Desiliconization at Mizushima Works.* **In Pretreatment of Blast Furnace Molten Iron, ISS**, pp. 25-29, 1987
4. ONOE, T., ITOH, S., OGAWA, K., HIKOSAKA, A. & MATSUMOTO, H. *Kinetic Study on Desiliconization and Dephosphorization Reaction on Hot Metal Treatment.* **Kobe Steel Engineering Reports**, vol. 36, No. 1, pp. 18-25, 1986
5. CHIHARA, K., & NAKASHIMA, H. *Les Procédés SNP et ORP de Préaffinage de la Fonte de la Nippon Steel Corporation.* **Revue de Metallurgie - CIT** - pp. 149158, 1985
6. ONO, S., ITOH, T., SATOH, S., INOUE, T., KONOSHITA, K. & FURUSAKI, T. *Development of Gaseous Oxygen Injection Method for Desiliconization by Dipped-Lance - Developments of Hot Metal Dephosphorization and its Application Technique - II.* **Transactions ISIJ**, vol. 22, 1982
7. HIKOSAKA, A., ITO, S., OGAWA, K., ONOYE, T., ONISHI, T. & SOEJIMA, T. *Kinetic Study on Dephosphorization of Hot Metal by Lime-Based Flux Injection in Different Vessels.* **In Pretreatment of Blast Furnace Molten Iron, ISS**, pp. 11-18, 1987
8. GENMA, N., SOEJIMA, T., MATSUMOTO, H., MATSUI, H. & KIMURA, M. *New Refining Process with Pretreatment of Hot Metal in Torpedo Car.* **In Pretreatment of Blast Furnace Molten Iron, ISS**, pp. 31-39, 1987
9. UENAKA, T., TAKAMI, M., SUGAWARA, T., KOIKE, K., IKEDA, O. & HORI, R. *Development of Continuous Desiliconization Treatment of Hot Metal in Iron Runner.* **Transactions ISIJ**, vol. 22, No. 10, 1982, B-225

10. KAWAUCHI, Y e et al. *Metallurgical Characteristics of Hot Metal Desiliconization by Injecting Gaseous Oxygen*. **Tetsu-to-Hagané**, pp. 1722 - 1729, 1983
11. TAOKA, K., MORISHITA, H., YAMADA, S. & SUDO, F. *Development of Hot Metal Desulfurization with Limestone Based Flux*. **In Pretreatment of Blast Furnace Molten Iron, ISS**, pp. 49 - 53 1987
12. MATSUI, Y., UENAKA, T, HORI, R, KOYAMA, K, MIYATANI, H, SHIMOMURA, K & FUJII, K *Development of a Hot Metal Pretreatment Process for the Cast Floor of the Blast Furnace*. **Ironmaking Conference Proceedings**, pp. 509 - 513, 1989
13. SUSAKI, K. *Considerações sobre as Oportunidades de Implantação da Tecnologia de Pré-tratamento do Gusa no Brasil*. Metalurgia - **ABM**, vol. 45, No. 377, pp 372 – 376, 1989
14. YAMASE, O. *Pré-tratamento do gusa e Tecnologia de Refino com Quantidade Mínima de Escória na Usina de Fukuyama* - **Nippon Kokan Giho** - No 118, pp. 1-7, 1987
15. YAMAMOTO, R., SAITO, N., YAMADA, Y., ITOH, H., YAMADA, K., IWA-SAKI, K. *Continuous Hot Metal Pretreatment by Top Injection Method at Blast Furnace Runner*. **In Pretreatment of Blast Furnace Molten Iron, ISS**, pp. 41-47, 1987
16. FUWA, T., MIZOGUCHI, S. & HARASHIMA, K. *Fundamental Aspects of Hot Metal Treatment*. **In Pretreatment of Blast Furnace Molten Iron, ISS**, pp. 117-128, 1987
17. NARITA, K, MAKINO, T, MATSUMOTO, H, HIKOSAKA, A & KATSUDA, J. *Oxidation Mechanism of Silicon in Hot Metal*. **Transactions ISIJ**, vol. 69, No. 15, 1983, pp. 1722 - 1729
18. REBOUL, J.P., LECLERCQ, F., GROSJEAN, J.C. & GATELLIER, C. *Hot metal Pretreatment with Soda Ash and Lime-Based Mixtures*. **I&SM**, pp. 27-32, 1985
19. GROSJEAN, J.C., REBOUL, J.P., BAULER, C., GRAFTEAUX, M. & JEGO, G. *Industrial Studies on Hot Metal Pretratment in France*. **Revue de Metallurgie - CIT**, pp. 33 - 40, 1988

20. FRUEHAN, R.J, NIEDRINGHAUS, J.C. & CHAN, A.H. *Thermodynamics and Kinetic Considerations in Hot Metal Treatments.* **In Pretreatment of Blast Furnace Molten Iron, ISS**, pp. 95 -102, 1987
21. HIRASAWA, M., MORI, K., SANO, M., SHIMATANI, Y. & OKAZAKI, Y. *Correlations Equations for Metal-side Mass Transfer in a Slag-Metal Reaction System with Gas Injection Stirring.* **Transactions ISIJ**, vol. 27, pp. 283-290, 1987
22. HIRASAWA, M., MORI, K., SANO, M., SHIMATANI, Y. & OKAZAKI, Y. *Rate of Mass Transfer between Molten Slag and Metal under Gas Injection Stirring.* **Transactions ISIJ**, vol. 27, pp. 277-282, 1987
23. JANKE, D *Fundamental Studies on the Removal of Si, P, S and Other Trace Elements from Hot Metal.* **In Pretreatment of Blast Furnace Molten Iron, ISS**, pp. 129 - 136, 1987
24. McFEATHERS, L. B & FRUEHAN, R.J *Desulfurization of Bath Smelter Metal.* **Metallurgical Transactions B**, vol. 24, pp. 441-447, 1993,
25. BIENIOSEK, T. H & DeRUSHA, G. E *Decreasing Hot Metal Desulfurization Slag Yield Loss.* **Steelmaking Conference Proceedings**, pp. 388-392, 1988
26. LANDEFELD, C. F & KATZ, SL *Kinetics of Iron Desulfurization by CaO-CaF₂.* **Proceedings of 5th International Iron and Steel Congress, PDT Conference**, Washington, Pp. 429-438, 1986
27. KATZ, S & LANDEFELD, C. F *Plant Studies of Continuous Desulfurization Using CaO-CaF₂.* **Transactions American Foundrymen's Society**, vol.. 93, pp. 215-228, 1985
28. KATZ, S & LANDEFELD, C. F *Cupola Desulfurization.* Cupola Handbook, **5th edition American Foundrymen's Society**, pp. 351-364, 1984
29. WEPPLER, K, MAEDA, M & SOMMERVILLE, I.D *The Effect of Oxygen in Hot Metal on External Desulfurization.* **Steelmaking Conference Proceedings** Pp. 285-290,
30. CARLSSON, G, DONG, Y.Y & JÖRGENSEN, D. *Lime Injection Desulfurization of Metal-Optimizing Parameters of Aluminum Addition.* **Scandinavian Journal of Metallurgy**, vol. 16, pp. 50-56, 1987
31. KUNISADA, Y & IWAI, H *Effects of CaO, MnO, MgO and Al₂O₃ on the Sulfide*

- Capacities of Na₂O-SiO₂ Slags.* **ISIJ International**, vol. 33, No. 1, pp. 43- 47, 1993
32. Van NIEKERK, W.H & DIPPENAAR, R. J *The Treatment of Hot-Metal by Using CaF₂ Containing Lime-based Slags.* **4th International Conference on Molten Slags and Fluxes**, Sendai, ISIJ, pp. 210-215, 1992
33. PEHLKE, R.D & FUWA, T *Control of Sulphur in Liquid Irons and Steel.* **International Metals Reviews**, vol. 30, No. 3, pp. 125-140, 1985
34. KOROS, P.J & FRUEHAN, R.J *Thermochemistry of Desulfurization of Hot Metal with Lime Based Injection Process.* **Proc. Of the Int. Symposium on the Phys. Chem. of Iron and Steelmaking, CIM**, Toronto, V-28 - V-38, 1982
35. KOROS, P.J. *Hot Metal Pretreatment - An overview Summary.* **I&SS**, pp. 32-35, 1984
36. ASHTON, M.C, BUHR, R.K, MAGNY, J.G & DAVIES, K.G *Use of Magnesium Wire Injection for the Desulphurization of Pig Iron.* **Ironmaking and Steelmaking**, No. 2, pp. 111-114, 1975
37. BIENIOSEK, T. H *Hot Metal Desulfurization by Co-Injection of Calcium Carbide and Magnesium.* **Steelmaking Conference Proceedings**, pp. 340-348, 1986
38. HAMINSKI, J.H, KOSSLER, H.T & KOROS, P.J *Lime and Magnesium Co-injection for Efficient Desulfurization of Hot Metal in Transfer Ladles.* **Steelmaking Proceedings**, pp. 333-340, 1985
39. IRONS, G.A & GUTHRIE, R.I. L *The Kinetics of Molten Iron Desulphurization Using Magnesium Vapour* **Metallurgical Transactions**, vol. 12, pp. 755-767, 1981
40. IRONS, G.A & CELIK, C *The Kinetics of Iron Desulphurization with Calcium Carbide and Lime-Magnesium.* **Steelmaking Conference Proceedings**, pp. 255-269, 1992
41. ELSHAW, J. M & ROBINSON, S.W *An Improved Sequenced Co-injection Practice for Blast Furnace Hot Metal Desulfurization.* **Steelmaking Conference Proceedings**, vol. 78, pp. 1-12, 1995
42. CORDIER, J., CHAUSSY, J.P, LHUSIER, G, BIENVENU, Y & DENIER, G. *Désulfuration et Traitement de la Fonte par Injection de Magnesium : Proceed'URSIMAG.* **Revue de Metallurgie** - CIT, pp. 201-212, 1981
43. KOROS, P.V, PETRUSHKA, R.G & KERLIN, R.G *The Lime-Magnesium Process*

- for Desulfurization of Hot Metal Iron and Steelmaking, Iron and Steelmaking. Pp. 34-40, 1991
44. DeRUSHA, Jr, G.E, ROBINSON. S.W, ARP, J.L & BARTRAM, R.W *Sequenced Iron Desulfurization by Calcium Carbide Mg-Co-injection*. Steelmaking Conference Proceedings, vol. 33, pp. 351-356, 1990
 45. PIEPENBROCK, R & SCHITLY, P *Desulphurization Pig Iron with Magnesium-Cored Wire*. Steel Times, pp. 237-239, 1986
 46. CHIANG, L. K, IRONS, G.A, LU, W.K & CAMERON, I.A *Kinetic Studies of Calcium Carbide Hot Metal Desulfurization by Powder Injection*. ISS Transactions, vol. 12, pp. 1-18, 1991
 47. KAWAI, Y., NAKAO, R. & MORI, K. *Dephosphorization of Liquid Iron by CaO-CaF₂ based Fluxes*. Transactions ISIJ, vol. 24, pp. 509-514, 1984
 48. MORISHITA, H.; YAMANAKA, H. & SUDO, F. *Dephosphorization of Hot Metal by Lime Powder*. Steelmaking Conference Proceedings, pp. 187 - 194, 1983
 49. HERNANDEZ, A, ROMERO, A, CHAVEZ, F, ANGELES, M & MORALES, R.D *Dephosphorization and Desulfurization Pretreatment of Molten Iron With CaO-SiO₂-CaF₂-FeO-Na₂O Slags*. ISIJ International, vol. 38, No. 2, pp. 126-131, 1998,
 50. SELIN,R, DONG, Y & WU, Q.A *Uses of Lime-based Fluxes for Simultaneous Removal of Phosphorus and Sulphur in Hot Metal Pretreatment* Scandinavian Journal of Metallurgy, No. 19, pp. 98-109, 1990
 51. IKEDA, T. & MATSUO, T. *Dephosphorization of Hot Metal Outside the Steelmaking Furnace*. Transactions ISIJ, vol. 22, pp. 495-503, 1982
 52. KUNISADA, K. & IWAI, H. *Dephosphorization of Liquid Iron by Na₂O-SiO₂ Slag*. Transactions ISIJ, vol. 26, pp. 121- 127, 1986, 1979
 53. ONO, H., MASUI, T. & MORI, H. *Dephosphorization Kinetics and Reaction in Hot Metal During Lime Injection with Oxygen*. Transactions ISIJ, vol. 25, pp. 133-141, 1985
 54. KOR, G.J. W *Effect of Fluorspar and Other Fluxes on Slag-Metal Equilibria Involving Phosphorus and Sulfur*. Metallurgical Transactions, vol. 8B, pp. 107-113, 1977

55. ITO, K. & SANO, N. *Phosphorus Distributions between Basic Slags and Carbon Saturated Iron at Hot-Metal Temperatures.* **Transactions ISIJ**, vol. 25, pp. 355-362, 1985
56. DUFFY, J. A *Optical Basicity of Fluorine Containing* **Slags Ironmaking and Steelmaking**, vol. 17, pp. 410-415, 1990
57. INOUE, R. & SUITO, H. *THERMODYNAMIC Assessment of Hot Metal and Steel Dephosphorization with MnO-Containing BOF Slags.* **ISIJ International**, vol. 35, No. 3, pp. 258 - 265, 1995
58. KITAMURA, S, SATO, N & OKOHIRA, K. *Dephosphorization and Desulfurization of Hot Metal by CaO Based Fluxes Containing Fe-Oxide and Mn-Oxide as Oxidant* **ISIJ International**, vol. 38, No. 2, pp. 364-371, 1988,
59. SHIROTA, Y., MARUKAWA, K., HIROKI, N. & IKEMITA, H. *Clogging-free Nozzle Conditions and Metallurgical Effects of Powder Injection Practice in Hot Metal Pretreatment.* **Transactions ISIJ**, vol. 27, pp. 18-24, 1987
60. VIANA, J. F., COSTA, S.L.S., PRENAZZI, A & LEE, D.C. *Hot Metal Desulfurization by CaO-Mg Co-Injection in Usiminas Steel Shop 2* **Steelmaking Conference Proceedings**, pp. 361-365, 199
61. COSTA, S.L.S. VIANA, J. F. & PRENAZZI, A *Desulfuration del Arabio en Usiminas.* **11º Seminario de Aceria, IAS**, Buenos Aires, pp. 26-28, 997

Apêndices (contribuições técnicas oriundas deste trabalho)

SILVA, Itavahn A.; SILVA, Carlos Antônio da ; SESHADRI, Varadarajan . Lime-based Flux Injection for Refining of Pig Iron in Industrial Ladles. In: International Conference on Advances in Materials and Materials Processing (ICAMMP-2002), 2002, Kharagpur. New Delhi: Tata McGrawHill, 2002. p. 473-482.

SILVA, Itavahn A.; SILVA, Carlos Antônio da ; ASSIS, P. S. ; LEÃO, Versiani Albis ; SESHADRI, Varadarajan . A Fundamental Study on Viscosity of Multicomponent Powder Flux Slags For Continuous Casting of Steel - A Mathematical Modeling. In: International Conference on Advances in Materials and Materials Processing (ICAMMP-2002), 2002. New Delhi: Tata McGraw Hill. p. 567-574.

SILVA, Itavahn A.; SILVA, Carlos Antônio da ; SESHADRI, Varadarajan ; KRÜGER, P. V. . Avaliação de Correlações Para o Cálculo de Viscosidade de Pós-Fluxantes Para o Lingotamento Contínuo do Aço Líquido. In: 55o Congresso da ABM, 2000, Rio de Janeiro, 2000.

SILVA, Itavahn A.; SILVA, Carlos Antônio da ; SESHADRI, V. ; KRÜGER, P. V. . A Study of parameters influencing desulfurization of Carbon-saturated Iron with Lime-based Flux Injection in Industrial Ladles. In: International Symposium on Molten Slag and Fluxes, 2000, Stokolmo, Suécia, 2000.

SILVA, Itavahn A.; SILVA, Carlos Antônio da ; KRÜGER, P. V. ; SESHADRI, Varadarajan . Evaluation of Correlations for Viscosity of Molten Mould Flux for Continuous Casting of Steel. In: 10th Process Metallurgy and Structural Engineering of the International Materials Research Congress, 2000, Cancun. 10th Process Metallurgy and Structural Engineering of the International Materials Research Congress, 2000.

SILVA, Itavahn A.; SILVA, Carlos Antônio da ; KRÜGER, P. V. ; SESHADRI, Varadarajan . A Kinetic Study of the Dissolution of Lime Particles in Top Slags During Lime-based Powder Injection for Pre-treatment of Molten Pig Iron. In: 10th Process Metallurgy and Structural Engineering of the International Materials Research Congress, 2000, Cancun.

SILVA, Itavahn A.; SILVA, Carlos Antônio da ; KRÜGER, P. V. ; SESHADRI, Varadarajan . A Kinetic Model to Predict the Thermal and Desulphurizing Behavior During Powder Injection in Industrial Ladles. In: 10th Process Metallurgy and Structural Engineering of the International Materials Research Congress, 2000, Cancun.

SILVA, Itavahn A.; SILVA, Carlos Antônio da ; SESHADRI, Varadarajan ; KRÜGER, P. V. . Dessulfuração Do Gusa E Do Aço: Uma Análise Da Influência Do

Comportamento Térmico Do Sistema. In: 54o congresso da ABM, 1999, São Paulo, 1999.

SILVA, Itavahn A.; SILVA, Carlos Antônio da ; SESHADRI, Varadarajan ; KRÜGER, P. V. . Um Estudo Da Escorificação De Partículas De CaO Em Escórias De Refino;. In: 54o Congresso da ABM, 1999, São Paulo, 1999.

SILVA, Itavahn A.; SILVA, Carlos Antônio da ; SESHADRI, Varadarajan ; KRÜGER, P. V. . Influência da Decomposição do CaCO₃ sobre a Cinética de Dessulfuração do Gusa durante a Injeção de Misturas à Base de CaO.. In: 53o Congresso Anual das ABM, 1998, Belo Horizonte, MG.

SILVA, Itavahn A.; SILVA, Carlos Antônio da ; SESHADRI, Varadarajan ; KRÜGER, P. V. . Desfosforação Do Gusa Durante A Injeção De Misturas A Base De CaO Em Painéis Industriais - Modelo Cinético. In: 53o Congresso Anual da ABM, 1998, Belo Horizonte, 1998.

SILVA, Itavahn A.; SILVA, Carlos Antônio da ; SESHADRI, Varadarajan ; KRÜGER, P. V. . Modelamento Matemático da Dissolução de Partículas Sólidas em Escórias de Topo durante a Dessulfuração do Gusa através da Injeção de Misturas a Bases de CaO.. In: Anais do 2o Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais da ABM, 1997.

SILVA, Itavahn A.; SILVA, Carlos Antônio da ; SESHADRI, Varadarajan ; KRÜGER, P. V. . Evaluation of Correlations for Viscosity of Blast Furnace Type of Slags as a Function of Composition and Optical Basicity. 5th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, 1997, Sydney, Australia, 1997. p. 543-547.

SILVA, C. A.; SILVA, Itavahn Alves da; KRÜGER, P. V.; SESHADRI, Varadarajan A kinetic model applied to the molten pig iron desulfurization by deep injection of lime based powders. ISIJ International. , v.37, p.21 - 30, 1997

SILVA, Itavahn A.; SILVA, Carlos Antônio da ; SESHADRI, Varadarajan ; KRÜGER, P. V. . Modelo Cinético de Dessulfuração de Gusas Saturados em Carbono através de Coinjeção de Misturas à Base de CaO e Mg na Panela :. In: 51o Congresso Anual das ABM, 1996, Porto Alegre, RS, 1996.