

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

“Avaliação do impacto do teor de enxofre de carvões metalúrgicos nos seus valores em
uso”

Autor: Michel Rodrigues Leite
Orientador: Professor. Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro

Março/2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Michel Rodrigues Leite

AVALIAÇÃO DO IMPACTO DO TEOR DE ENXOFRE DE CARVÕES
METALÚRGICOS NOS SEUS VALORES EM USO

Dissertação de mestrado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa
Orientador: Professor. Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2015

Dedico este trabalho aos meus pais, Cláudio e Neuza.
Aos meus avós, Antônio, Geralda, Tereza (*in memoriam*) e Célio.
Aos meus irmãos, Leonardo e Bruno.
A minha noiva, Sylvia.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva da vida.

Aos meus pais, Neuza e Cláudio, os maiores incentivadores, fontes de inspiração e guias da minha vida.

À Vale, na pessoa dos gerentes Guilherme Defendi e Paulo Freitas Nogueira, pelas oportunidades e incentivo a realização deste mestrado.

À UFMG, pela excelente formação oferecida. Ao orientador, professor Luiz Fernando Andrade de Castro, pela orientação técnica e disponibilidade. A todos os outros professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, eternos mestres. Ao CNPq, CAPES-PROEX e FAPEMIG.

Ao professor Katsujiro Susaki, pelas contribuições e discussões técnicas.

À Sylvia, minha noiva, pelo incentivo, carinho e paciência, os quais foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Aos meus irmãos, Bruno e Leonardo, pela paciência e companheirismo em todos os momentos.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Motivação.....	2
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Efeito do enxofre sobre as propriedades do aço.....	5
3.2. Valor em uso.....	10
3.3. Incorporação do enxofre no gusa.....	16
3.4. Reagentes utilizados para dessulfuração.....	17
3.4.1. Dessulfuração com magnésio.....	18
3.4.2. Dessulfuração do metal por meio da escória.....	21
3.4.3. Dessulfuração com carbureto de cálcio.....	25
3.4.4. Dessulfuração com cálcio e óxido de cálcio.....	28
3.5. Reatores de dessulfuração.....	34
3.5.1. Dessulfuração no carro torpedo.....	35
3.5.2. Dessulfuração em panela de transferência.....	35
3.5.3. Dessulfuração no KR (Kanbara Reactor) com escória sintética.....	37
3.6. Cinética da dessulfuração.....	39
3.7. Controle de inclusões não-metálicas.....	42
4. METODOLOGIA.....	44
4.1. Coqueria.....	45
4.1.1. Análise imediata de carvão e análise química das cinzas.....	45
4.1.2. Balanço de massa na coqueria.....	46
4.2. Alto-forno.....	48
4.3. Dessulfuração.....	51
4.3.1. Dessulfuração com magnésio.....	51

4.3.2.	Dessulfuração do metal por meio da escória	53
4.3.3.	Dessulfuração com carbureto de cálcio	58
4.3.4.	Dessulfuração com mistura à base de cálcio	60
4.4.	Estimativa do valor em uso dos carvões.....	61
5.	<i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>	63
5.1.	Dessulfuração com magnésio.....	63
5.2.	Dessulfuração do metal por meio da escória.....	69
5.3.	Dessulfuração com carbureto de cálcio.....	74
5.4.	Dessulfuração com mistura à base de cálcio	78
6.	<i>CONCLUSÕES</i>.....	81
7.	<i>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</i>.....	82
	<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Segregação central e trincas internas em placas de aço; (a): 0,17%C; 0,022% S; aço (b): 0,17%C; 0,014%S (Susaki, 2009).	5
Figura 3.2 - Representação esquemática do comportamento tensão-deformação em tração para materiais dúcteis e frágeis (Callister, 2002).	6
Figura 3.3 - Influência da relação Mn/S sobre a ductilidade a quente dos aços, segundo Maehara <i>et alii</i> (1988), citado por Alvarenga (2012).	7
Figura 3.4 - Requisitos de carbono e enxofre para diferentes qualidades de aço, segundo Bannenberg (2000) citado por Rainer <i>et alii</i> (2013).	8
Figura 3.5 - Curso de enxofre em processamento de aço para diferentes qualidades de aço, segundo Bannenberg (2000) citado por Rainer <i>et alii</i> (2013).	9
Figura 3.6 - Parâmetros que influenciam o cálculo do valor em uso de carvões metalúrgicos (Relatório interno Vale).	11
Figura 3.7 - Estrutura dos preços de operação de dessulfuração do gusa líquido, segundo Rainer <i>et alii</i> (2013).	13
Figura 3.8 - Preço do carvão baixo volátil e penalidade por 0,10% de enxofre.	15
Figura 3.9 - Preço do carvão baixo volátil e penalidade por 0,10% de enxofre.	16
Figura 3.10 - Gráfico de energia livre padrão de formação de sulfetos em função da temperatura – Diagrama de Ellingham, de acordo com Wilson (1980), citado por Kirmse (2006).	18
Figura 3.11 - Diagrama Ternário Al_2O_3 -CaO-SiO ₂ , 1650°C, mostrando $C_s \times 10^4$ (referência: <i>Slag Atlas</i> , 1981).	22
Figura 3.12 - Efeito dos elementos de liga no coeficiente de atividade do enxofre no ferro, a 1873 K, segundo Sherman <i>et alii</i> (1952), citado por Kirmse (2006).	25
Figura 3.13 - Topologia da reação do carbureto (Silva, 2012).	26
Figura 3.14 - Esquema do mecanismo de dessulfuração quando óxido de cálcio é injetado no banho, de acordo com CAMPOS, V. F <i>et alii</i> (1985).	29
Figura 3.15 - Distribuição de fluxos nos principais reatores de pré-tratamento de gusa, segundo Mansur (2010).	34
Figura 3.16 - Tipos de dessulfuração em painéis de transferência (Kirmse, 2006).	36

Figura 3.17 - Influência da velocidade de rotação do agitador mecânico (Seshadri <i>et alii</i> , 2009).....	38
Figura 3.18 - Mecanismo de dessulfuração escória/metálico pelo óxido de cálcio e desoxidação pelo carbono (Campos, 1985).....	40
Figura 4.1 - Consumo de carbureto de cálcio para diferentes teores de enxofre iniciais, segundo Koros <i>et alii</i> (1977), citado por Phelke (1985).	59
Figura 4.2 – Influência do percentual de enxofre do carvão no seu valor em uso.....	62
Figura 5.1 - VIU do carvão – Dessulfuração com magnésio, condições de referência...63	63
Figura 5.2 - VIU do carvão – Dessulfuração com magnésio, considerando 10% de carvão na mistura.	64
Figura 5.3 - VIU do carvão – Dessulfuração com magnésio, considerando 200\$/t o preço do carvão de referência.	65
Figura 5.4 - VIU do carvão – Dessulfuração com magnésio, considerando partição de enxofre no alto-forno igual a 60.....	66
Figura 5.5 - VIU do carvão – Dessulfuração com magnésio, para preços de dessulfurante iguais a 3000 e 6000 \$/t.	66
Figura 5.6 - VIU do carvão – Dessulfuração com magnésio, considerando rendimentos de dessulfuração iguais a 75 e 95%.....	67
Figura 5.7 - Penalidade (\$/t) estimada para 0,10% de enxofre adicional na dessulfuração com magnésio.	69
Figura 5.8 - VIU do carvão – Dessulfuração do metal por meio da escória, condições de referência.	70
Figura 5.9 - VIU do carvão – Dessulfuração do metal por meio da escória, para preço da escória sintética igual a 100 \$/t.....	70
Figura 5.10 - VIU do carvão – Dessulfuração do metal por meio da escória, considerando rendimento da dessulfuração igual a 70%.....	71
Figura 5.11 - VIU do carvão – Dessulfuração do metal por meio da escória, considerando teor objetivado de enxofre no aço igual a 0,0075%.....	72
Figura 5.12 - VIU do carvão – Dessulfuração do metal por meio da escória, considerando temperatura do gusa líquido igual a 1300°C.	73
Figura 5.13 - Penalidade (\$/t) estimada para 0,10% de enxofre adicional na dessulfuração com escória sintética.	74

Figura 5.14 - VIU do carvão – Dessulfuração do metal com carbureto de cálcio, considerando preço do carbureto de cálcio igual à 50 \$/t.....	75
Figura 5.15 - VIU do carvão – Dessulfuração do metal com carbureto de cálcio, considerando preço do carbureto de cálcio igual à 75 \$/t.....	76
Figura 5.16 - VIU do carvão – Dessulfuração do metal com carbureto de cálcio, considerando rendimento de dessulfuração igual a 70%.....	76
Figura 5.17 - VIU do carvão – Dessulfuração com mistura à base de cálcio.....	78
Figura 5.18 - VIU do carvão – Dessulfuração com mistura à base de cálcio, considerando preço do dessulfurante igual a 100 \$/t.	79
Figura 5.19 - VIU do carvão – VIU do carvão – Dessulfuração com mistura à base de cálcio, considerando rendimento de dessulfuração igual a 60%.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Produção de carvão da Vale, nos anos de 2012 e 2013 (Relatório de produção Vale 2013)	2
Tabela 3.1 - Especificações padrão de carvão (2014).....	15
Tabela 3.2 - Balanço de enxofre de um alto-forno localizado na Alemanha, segundo Altland <i>et alii</i> (1999), citado por Rainer <i>et alii</i> (2013).....	17
Tabela 3.3 - Parâmetros de interação de primeira ordem a 1873 K, dos componentes (j) que afetam o comportamento do enxofre no ferro e nos aços.	32
Tabela 4.1 – Etapas Simuladas	44
Tabela 4.2- Análise química (%) das cinzas dos carvões utilizados na mistura da coqueria (Relatório interno Vale).....	45
Tabela 4.3 - Análise imediata e enxofre elementar dos carvões utilizados na mistura da coqueria (Relatório interno Vale).....	46
Tabela 4.4 - Distribuição dos elementos entre gusa e escória.	48
Tabela 4.5 – Premissas utilizadas para simulação do alto-forno	49
Tabela 4.6 - Premissas econômicas utilizadas (\$/t).....	49
Tabela 4.7 – Consumo e % dos insumos utilizados no alto-forno.....	49
Tabela 4.8 - Especificação dos insumos utilizados no alto-forno.....	50
Tabela 4.9 – Condições de referência para os estudos de dessulfuração	51
Tabela 4.10 – Condições de referência – dessulfuração com magnésio	53
Tabela 4.11 – Variáveis testadas na simulações de dessulfuração com magnésio.	53
Tabela 4.12 - Basicidade ótica teórica de óxidos de acordo com Nakamura (1986) citado por Susaki (2009).	54
Tabela 4.13 - Fração molar e fração catiônica equivalente de uma dada escória dessulfurante.	55
Tabela 4.14 - Condições de referência – dessulfuração do metal por meio da escória...58	58
Tabela 4.15 - Variáveis testadas na simulações de dessulfuração metal por meio da escória.....	58
Tabela 4.16 - Condições de referência – dessulfuração com carbureto de cálcio	59
Tabela 4.17 - Variáveis testadas na simulações de dessulfuração com carbureto de cálcio.....	60

Tabela 4.18 - Consumo específico de dessulfurantes para redução do teor de enxofre de 0,050% para 0,005 a 0,006%, segundo Finardi (1989).	60
Tabela 4.19 - Condições de referência – dessulfuração com mistura à base de cálcio ...	60
Tabela 4.20 - Variáveis testadas na simulações de dessulfuração com mistura à base de cálcio.....	61
Tabela 5.1 - Simulações realizadas na dessulfuração com magnésio e penalidade estimada para 0,10% de S adicional.	68
Tabela 5.2 - Simulações realizadas na dessulfuração com escória sintética e penalidade estimada para 0,10% de S adicional.	73
Tabela 5.3 - Simulações realizadas na dessulfuração com carbureto de cálcio.....	77
Tabela 5.4 - Simulações realizadas considerando dessulfuração com misturas a base de óxido de cálcio e penalidade estimada para 0,10% de S adicional.	80

LISTA DE NOTAÇÕES

T - Temperatura (Kelvin)

R - Constante universal dos gases

h - atividade henriana

f - coeficiente de atividade henriano

ppm - parte por milhão

RPM - rotações por minuto

ΔG° - variação da energia livre padrão de formação (cal/mol)

ln - logaritmo neperiano

KR - reator Kanbara

ΔH° – entalpia padrão de formação a 298 K

RESUMO

A origem do enxofre no aço está relacionada com a utilização do coque e a injeção de carvão pulverizado para a produção de ferro-gusa nos altos-fornos. Para alguns tipos de aço maiores teores de enxofre são necessários devido à formação de camadas de sulfeto, o que aumenta a usinabilidade. No entanto, na maioria dos aços são requeridos baixos teores de enxofre porque este elemento afeta a isotropia das propriedades mecânicas, notadamente a tenacidade. Considerando-se a limitada capacidade de dessulfuração no refino primário do aço, são necessários processos de dessulfuração entre o alto-forno e aciaria.

Este trabalho teve como objetivo avaliar o impacto do teor de enxofre dos carvões metalúrgicos nos seus valores em uso. Valor em uso é definido como sendo o preço máximo que uma determinada empresa está disposta a pagar por um material de substituição, sem deteriorar os resultados econômicos.

Foi desenvolvido o modelamento matemático integrado das etapas de coqueria, alto-forno e dessulfuração com o intuito de avaliar o impacto do teor de enxofre dos carvões metalúrgicos nos seus valores em uso. Os agentes dessulfurantes considerados foram magnésio, escória sintética, carbureto de cálcio e mistura à base de óxido de cálcio.

A penalidade estimada por agência de avaliação de preços para cada 0,10% de enxofre adicional no carvão é de 1,20 \$/t, considerando o preço do carvão de referência igual a 120 \$/t. Os resultados mostraram que para 18 das 19 condições avaliadas os valores estimados de penalidade por enxofre adicional foram menores e conseqüentemente os valores em uso dos carvões foram maiores que os valores publicados pela agência de avaliação de preços.

Os valores de penalidade estimados ficaram entre 0,41 \$/t e 1,45 \$/t, sendo que o menor valor foi obtido na dessulfuração com magnésio, considerando partição de enxofre no alto-forno igual a 60 e o maior valor foi obtido na dessulfuração com escória sintética, considerando uma temperatura do gusa igual à 1300°C.

ABSTRACT

The origin of sulfur in steel is mainly related to the use of coke on pig iron production in blast furnaces. For some types of steel higher sulfur levels are required due to layers formation of sulfide, which increases machinability. However in most of steels, low sulfur levels are required because this element affects the isotropy of mechanical properties, especially toughness. Considering the limited desulfurization capacity in the primary refining of steel, desulfurization processes between the blast furnace and steel plant are required.

This work aims to assess the impact of the sulfur content of metallurgical coals on their values in use. Value in use is the maximum price that a particular company is willing to pay for a replacement material without deteriorating economic results.

It was developed an integrated mathematical model of coke oven, blast furnace and desulfurization process in order to assess the impact of the metallurgical coal sulfur content in its value in use. The desulfurizing agents considered were magnesium, synthetic slag, calcium carbide and calcium oxide based mixture.

The penalty estimated by price assessment agency for each 0.10% additional sulfur in the coal is 1.20 \$/t, considering the price of coal reference equal to 120 \$/t. The results showed that in the 18 of the 19 evaluated conditions values of penalties for additional sulfur were lower and therefore the values in use of coals were higher than values published by price assessment agency.

The estimated penalty values were between 0.41 \$/t and 1.45 \$/t. The lowest value was obtained in desulfurization with magnesium, considering sulfur partition in the blast furnace equal to 60 and the highest value was obtained in desulfurization with synthetic slag, considering a pig iron temperature equal to 1300°C.

1. INTRODUÇÃO

O enxofre é um elemento que está contido nas matérias-primas da fabricação do aço e é desejado quando se procura fabricar aços de corte fácil para fabricação em série de peças. Nestes casos, devido à formação de sulfeto em camadas, melhora-se a usinabilidade do aço, possibilitando um aumento de produção do equipamento de corte. Entretanto na grande maioria dos aços, a obtenção de baixo teor de enxofre no aço é desejável porque este elemento prejudica a isotropia das propriedades mecânicas, notadamente a tenacidade (Susaki, 2009). De acordo com Rainer *et alii* (2013), a tenacidade é prejudicada especialmente em baixas temperaturas e a ductilidade, resistência à corrosão e capacidade de soldagem são outras propriedades também influenciadas negativamente pelo enxofre.

A origem do enxofre no aço está relacionada com a utilização do coque e a injeção de carvão pulverizado para a produção de ferro-gusa nos altos-fornos. O carvão mineral é a matéria-prima utilizada na fabricação do coque e tem como um dos constituintes o enxofre. Este elemento está sempre presente nos carvões nas seguintes formas: como sulfato, geralmente de ferro e de cálcio; pirita, em combinação dentro da substância do carvão e sob a forma elementar. Segundo Silva (1976) o enxofre no coque é composto principalmente de duas formas, sulfeto (de ferro, de cálcio e de outros metais) e orgânico e de acordo com Blayden *et alii* (1966) citado por Silva (1976) 82% do enxofre do carvão se faz presente no coque. O enxofre pode estar presente também em menor percentual no minério de ferro, na forma de sulfetos como: FeS, MnS e FeS₂.

De acordo com Silva (2012) a eliminação do enxofre no alto-forno é bem expressiva devido ao ambiente redutor, mas ainda assim os valores obtidos de teor de enxofre no gusa não são suficientes para atender as especificações de enxofre para o aço. Segundo Rainer *et alii* (2013), as especificações para aço são:

1 - Aço baixo carbono comum, como vergalhões, perfis e fio-máquina, a especificação de enxofre do aço indica teores menores que 0,0250%.

2 - Aços especiais, como LC (baixo carbono) e ULC (ultra-baixo carbono), aço elétrico, chapa de estanho e a maior parte dos produtos longos as especificações estão na faixa de 0,0050% a 0,0100%.

3 - Para aços ULS (ultra-baixo enxofre) são exigidos teores de enxofre de 0,0010%. Os aços ULS podem ser resistentes à trinca induzida por hidrogênio (HIC) e aços de alta resistência para chapas blindadas ou chapas de tanques de GNL (gás natural liquefeito).

1.1. Motivação

A Vale possui atualmente uma capacidade instalada de produção total de carvão de 11 milhões de toneladas por ano na mina de Moatize, localizada em Moçambique. Esta capacidade será expandida para 22 milhões de toneladas por ano. Além disso, a Vale possui outras minas de carvão, como por exemplo, *Carborough Downs* e *Integra Coal*. A tabela 1.1 apresenta a produção de carvão da Vale nos anos de 2012 e 2013 nessas minas, estratificada em carvão metalúrgico e térmico.

Tabela 1.1 - Produção de carvão da Vale, nos anos de 2012 e 2013 (Relatório de produção Vale 2013)

mil toneladas métricas	4º Trimestre 2013	3º Trimestre 2013	4º Trimestre 2012	2013	2012
CARVÃO METALÚRGICO	1.850	1.823	1.471	6.885	5.083
Moatize	401	706	648	2.373	2.501
Carborough Downs	814	409	373	2.447	911
Integra Coal	433	561	286	1.410	962
Outros	202	147	163	656	709
CARVÃO TÉRMICO	408	553	480	1.878	1.999
Moatize	277	462	319	1.444	1.267
Integra Coal	34	24	71	87	351
Outros	97	67	91	347	381
TOTAL CARVÃO	2.258	2.377	1.951	8.763	7.082

A produção expressiva de carvões nas minas da Vale, bem como os projetos de expansão demandam entendimento e quantificação de como as características dos carvões metalúrgicos afetam a operação dos clientes e, conseqüentemente, o valor em uso desses produtos. De acordo com Piolet *et alii* valor em uso é o preço máximo que

uma determinada empresa está disposta a pagar por um material de substituição, sem deteriorar os resultados econômicos. Esta avaliação é realizada substituindo uma matéria-prima de referência pelo produto sobre o qual se deseja realizar a avaliação. O valor em uso é também denominado preço de indiferença.

O cálculo do valor em uso dos carvões deve levar em conta vários fatores, como por exemplo, características químicas, físicas e metalúrgicas. Pela sua natureza o valor em uso de um determinado produto é sempre específico por usina e condição operacional.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto do teor de enxofre dos carvões metalúrgicos nos seus valores em uso, considerando:

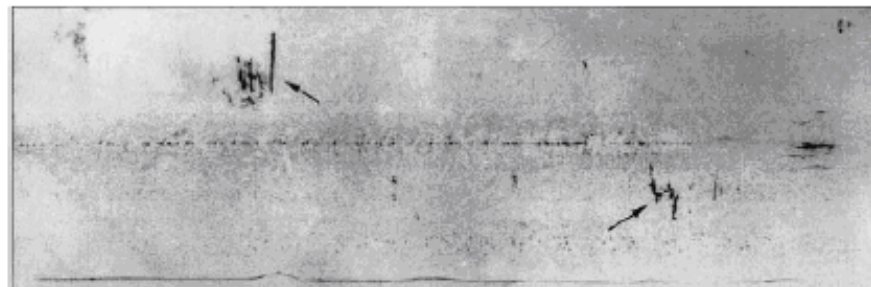
- (i) a utilização de diferentes agentes dessulfurantes;
- (ii) o impacto de variáveis operacionais e econômicas nos valores em uso.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

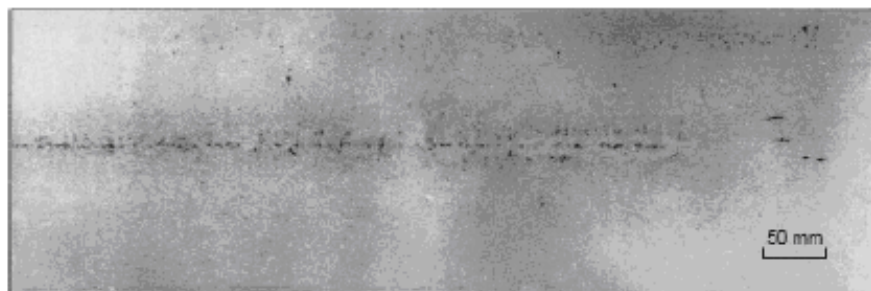
3.1. Efeito do enxofre sobre as propriedades do aço

Segundo Susaki (2009) o efeito deletério do enxofre sobre as propriedades mecânicas do aço se manifesta desde a etapa de solidificação do aço até o desempenho em serviço do produto manufacturado. No aço solidificado o enxofre está presente sob a forma de inclusões de sulfeto de ferro, cálcio e titânio, embora o mais frequente seja o sulfeto de manganês, MnS.

Durante o lingotamento contínuo de aço o enxofre também apresenta um efeito deletério como ilustrado na figura 3.1, na qual se verifica que teores ligeiramente mais elevados de enxofre no aço podem dar origem à formação de trincas internas (assinalados com setas) em placas durante a solidificação.



(a)



(b)

Figura 3.1 - Segregação central e trincas internas em placas de aço; (a): 0,17%C; 0,022% S; aço (b): 0,17%C; 0,014%S (Susaki, 2009).

Um aspecto importante a ser considerado é a influência da composição química dos aços na sua ductilidade a quente. A ductilidade é uma propriedade mecânica que representa a medida do grau de deformação plástica que o material avaliado suportou até a fratura (Callister, 2002). Os comportamentos tensão-deformação em tração para materiais dúcteis e frágeis estão representados esquematicamente na figura 3.2.

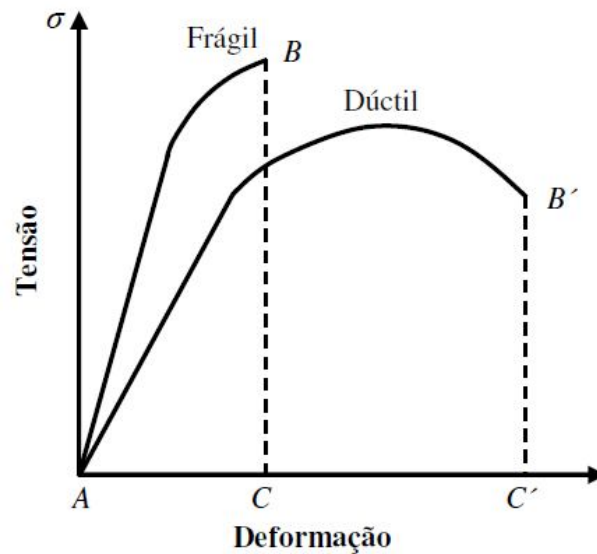


Figura 3.2 - Representação esquemática do comportamento tensão-deformação em tração para materiais dúcteis e frágeis (Callister, 2002).

Segundo Callister (2002), a ductilidade pode ser expressa tanto pelo alongamento percentual como pela redução de área percentual. O alongamento percentual é a porcentagem da deformação plástica quando do momento da fratura e pode ser expresso pela equação 3.1:

$$AL(\%) = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0} \right) * 100 \quad (3.1)$$

Em que,

AL (%) = alongamento percentual;

l_f = comprimento da porção útil do corpo de prova no momento da fratura (mm);

l_0 = comprimento útil original (mm).

A redução de área percentual, também chamada de estrição, é definida pela equação 3.2:

$$RA(\%) = \left(\frac{A_f - A_o}{A_o} \right) * 100 \quad (3.2)$$

Em que,

RA (%) = redução de área percentual;

A_f = área original da secção reta transversal do corpo de prova (mm²);

A_o = área da secção reta transversal no ponto de fratura (mm²).

A figura 3.3 mostra a influência da relação Mn/S sobre a ductilidade a quente dos aços, indicando que esta propriedade mecânica é prejudicada em aços com baixa relação Mn/S.

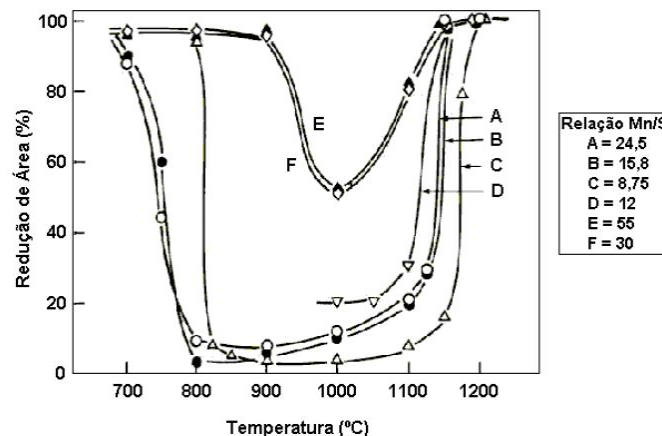


Figura 3.3 - Influência da relação Mn/S sobre a ductilidade a quente dos aços, segundo Maehara *et alii* (1988), citado por Alvarenga (2012).

Segundo Suzuki *et alii* (1982), a diminuição da ductilidade acontece em função da ocorrência de fragilidade ao longo dos contornos de grão, devido à precipitação intergranular de sulfetos e óxidos. Aços com relação Mn/S elevada são menos propensos a fragilização, pois nestes o enxofre é ligado a uma fase estável, o sulfeto de manganês (MnS), o qual precipita na matriz e não no contorno de grão.

De acordo com Lankford (1972), relações altas de Mn/S são importantes para prevenir a formação de sulfetos de ferro (FeS) de baixo ponto de fusão que estão relacionados com a presença de filmes líquidos nos contornos de grão. Segundo este autor uma razão de Mn/S de 1,7 é necessária para prevenir a formação de sulfeto de ferro. Entretanto, devido à tendência acentuada de segregação do enxofre, na prática industrial são requeridos valores mais altos de Mn/S, sendo citado por este autor valores acima de 60 como adequados.

Bannenberg (2000), citado por Rainer *et alii* (2013), avaliou as especificações de carbono e enxofre para cinco tipos de aços diferentes, conforme mostrado na figura 3.4.

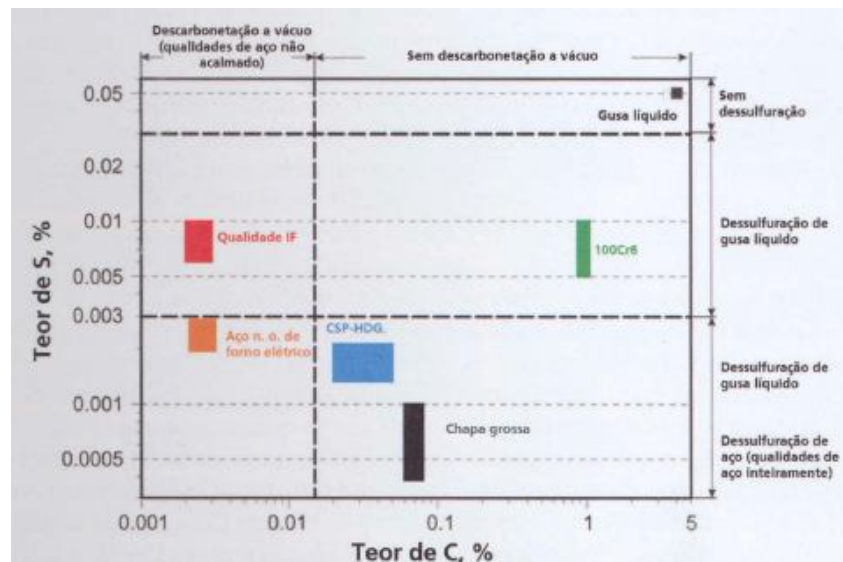


Figura 3.4 - Requisitos de carbono e enxofre para diferentes qualidades de aço, segundo Bannenberg (2000) citado por Rainer *et alii* (2013).

Segundo esse autor, cada tipo de aço tem um nível diferente de enxofre e por isso necessita de tratamentos especiais, adaptados de acordo com as especificações:

1 - Aço isento de interstícios (IF) é um tipo de aço ultra-baixo carbono (ULC) utilizado para aplicações em estampagem profunda, sendo composto por tira galvanizada (com superfície revestida), mergulhada a quente, bastante utilizado em construção automotiva;

2 - Aço elétrico é outro tipo de aço ultra-baixo carbono com teor elevado de silício para minimização de perdas elétricas e é utilizado na fabricação de transformadores e geradores;

3 - Aço CSP é aço baixo carbono utilizado para aplicações construtivas como rodas, cilindros, tubos soldados e peças agrícolas;

4 - Aço resistente à trinca induzida por hidrogênio (HIC), denominado na figura 3.4 como “chapa grossa” é utilizado na fabricação de tubos de grande diâmetro;

5 - 100Cr6 é aço de alto carbono e alta resistência, utilizado para mancais de rolamento, no qual o teor de enxofre é aumentado até certo ponto com o objetivo de melhorar a usinagem.

A figura 3.5 evidencia a variação do teor de enxofre no processamento de gusa e aço para os cinco tipos de aço citados.

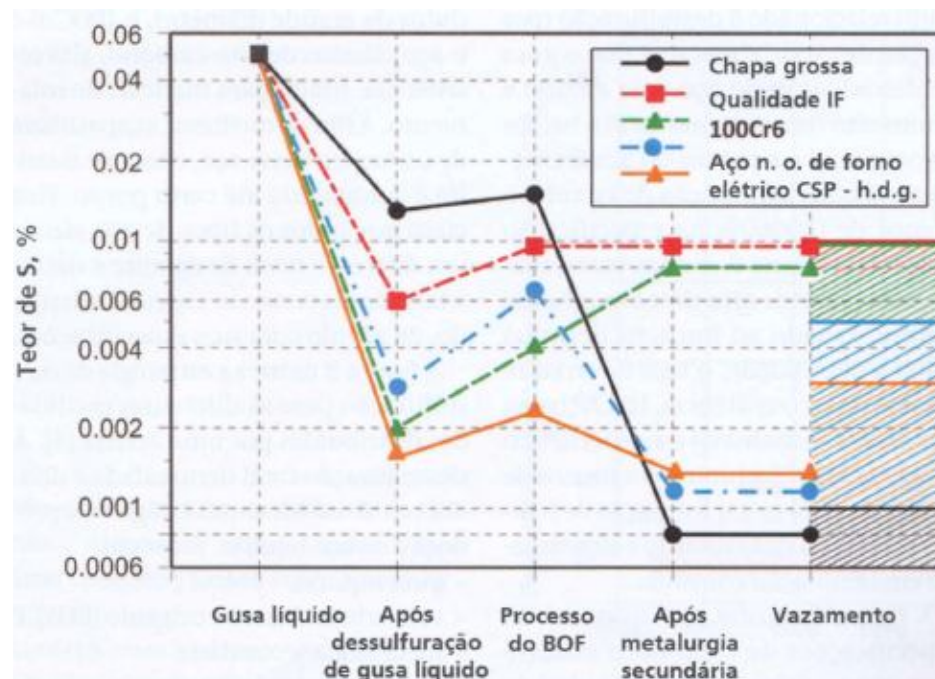


Figura 3.5 - Curso de enxofre em processamento de aço para diferentes qualidades de aço, segundo Bannenberg (2000) citado por Rainer *et alii* (2013).

É possível observar que o teor de enxofre atinge os maiores níveis durante o processamento do gusa líquido e aço na etapa após o vazamento do BOF. Segundo esse autor a absorção de enxofre neste processo ocorre devido à eficiência de remoção da escória após a dessulfuração do gusa líquido e em função do teor de enxofre e classificação da sucata utilizada neste reator. Além disso, pode-se notar que para o caso de chapas grossas ocorre uma grande redução do teor de enxofre após a metalurgia secundária. Isso ocorre porque devido à cinética da reação química é mais fácil reduzir o enxofre de um nível alto para um nível ultrabaixo.

No caso de aços baixo carbono e ultrabaixo carbono, ou seja, aços IF e aços do tipo elétrico a situação é distinta. Nestes casos a dessulfuração do gusa líquido é aplicada até baixos níveis para evitar os impactos negativos da dessulfuração do aço sobre as exigências destes tipos de aço. Os efeitos negativos da dessulfuração do aço são decorrentes da absorção de silício (no caso de reação da escória metálica e injeção de CaSi) ou absorção de carbono (no caso de injeção de CaC₂). Especialmente no aço IF estes itens são importantes devido à exigência de baixo carbono, em função da baixa resistência e baixo silício, devido às propriedades de revestimento superficial.

3.2. Valor em uso

Um carvão para ser incorporado a uma mistura para coqueificação é submetido a diversas análises e caracterizações necessárias para que se avalie o seu poder de coqueificação e suas principais características. A partir dessas análises é possível definir misturas ótimas que respeitem as restrições de qualidade da mistura e do coque e tenham o menor preço possível.

A análise imediata de carvões foi desenvolvida com intuito de se determinar os componentes de composição destes. Por meio de um aquecimento em ambiente sob condições padrões, é feita a determinação de:

Umidade (H₂O) - %

Matérias voláteis (MV) - %

Cinzas (Cz) - %

Carbono fixo - %

Além disso, é feita a análise elementar do Enxofre (S_i), o qual engloba todo o enxofre contido no carvão, sendo ele orgânico ou inorgânico (sulfático ou pirítico). As cinzas são resíduos sólidos resultantes da combustão do carvão e contêm os seguintes óxidos: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , Na_2O , K_2O , MnO , P_2O_5 , ZnO . Alguns compostos influenciam na operação do alto-forno, como os álcalis (Na_2O , K_2O e ZnO), responsáveis pela formação de cascão. O fósforo influencia diretamente na qualidade do gusa produzido. A figura 3.6 apresenta os diversos parâmetros que influenciam o cálculo do valor em uso de carvões metalúrgicos. Neste projeto de pesquisa será avaliada a influência do teor de enxofre dos carvões metalúrgicos nos seus valores em uso.

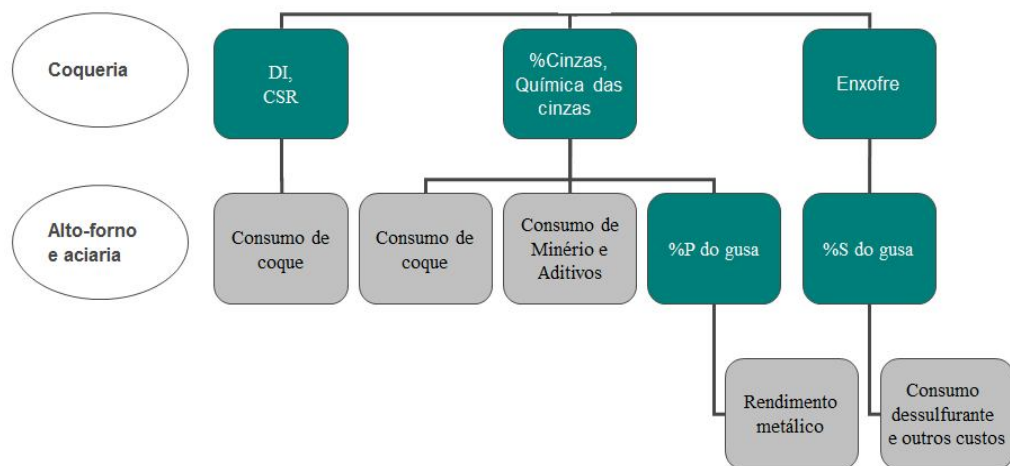


Figura 3.6 - Parâmetros que influenciam o cálculo do valor em uso de carvões metalúrgicos (Relatório interno Vale).

De acordo com Silva (2012), o preço global do tratamento de dessulfuração depende basicamente dos seguintes itens:

1 - Preço das misturas dessulfurantes;

- 2 - Preço e vida média da lança;
- 3 - Preço dos refratários utilizados no revestimento da panela;
- 4 - Preço do nitrogênio utilizado;
- 5 - Preços associados à perda de temperatura no processo;
- 6 - Preço da perda de metal durante a dessulfuração;
- 7 - Preço de limpeza dos gases gerados;
- 8 - Preço de remoção e estocagem de escórias;
- 9 - Tempo necessário para promover a dessulfuração.

Ainda segundo esse autor, geralmente só são consideradas as despesas com o agente de dessulfuração no cálculo da dessulfuração, o que o mesmo considera ser incompleto porque os preços associados com a perda do metal durante a remoção da escória são tão significativos e em alguns casos até mais elevados, do que os preços com o agente de dessulfuração. Ele cita como exemplo a utilização de cal ou carbureto de cálcio como agente de dessulfuração na mono-injeção. Neste caso os preços com a cal ou o carbureto de cálcio são relativamente baixos, enquanto as despesas relativas à perda metálica correspondem a aproximadamente 80% dos preços totais. Na coinjeção de magnésio com cal ou carbureto de cálcio, as perdas de ferro representam 50% dos preços totais.

A adição de solventes até 5%, frequentemente à base de álcalis ou de fluorita nos reagentes cal e carbureto de cálcio, aumenta o consumo de reagentes em torno de 10%, mas reduz as despesas relativas às perdas de ferro em mais de 50%, de maneira que os gastos gerais do processo de dessulfuração diminuem cerca de 20%.

As despesas com lança tiveram sua importância reduzida nos gastos de dessulfuração nos últimos anos. Isso ocorreu em função de melhorias no material refratário e na montagem, possibilitando que o tempo de durabilidade da lança dobrasse nos últimos anos.

Segundo Rainer *et alii* (2013), em geral os preços aumentam com o teor inicial crescente de enxofre no gusa líquido, em função do consumo de agentes de dessulfuração e preços com manutenção, lanças, nitrogênio, perdas de temperatura,

perdas de ferro para a escória e preços de processamento da mesma. A figura 3.7 evidencia os preços totais de dessulfuração do gusa líquido.

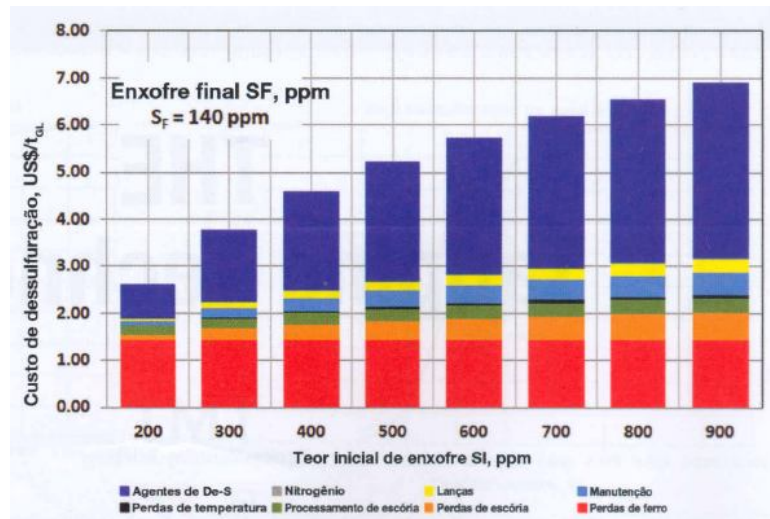


Figura 3.7 - Estrutura dos preços de operação de dessulfuração do gusa líquido, segundo Rainer *et alii* (2013).

Pode-se verificar que, por exemplo, diminuindo o nível de enxofre do gusa líquido de 600 ppm para 140 ppm, os custos correspondem a 6,00 US\$/t de gusa líquido, sendo este preço distribuído da seguinte maneira: 50% devido aos agentes dessulfurantes, 25% às perdas por escumação e 25% a outros fatores. Adicionalmente, segundo Rainer *et alii* (2013) podem ser considerados também 2,50 US\$/t de gusa líquido adicionais devido à mão de obra, serviços e preços de capital.

Observa-se também que considerando um teor de enxofre inicial de 900 ppm, os preços correspondem a 7,00 US\$/t de gusa líquido. Sendo assim, uma determinada usina na qual a condição base seja operar com 600 ppm de enxofre no gusa líquido, por exemplo, verificará um menor valor em uso em um determinado carvão que aumente o teor de enxofre do gusa para 900 ppm, pois este carvão aumenta o preço da usina em 1,00 US\$/t de gusa líquido. Ainda, segundo esse autor, após a implementação das tecnologias de dessulfuração numa planta de aço, as mesmas podem ser utilizadas como complemento flexível às estratégias elaboradas para minimizar os preços globais de operação.

De acordo com Phelke (1985), o controle do enxofre no processo de produção de aço deve ser entendido como um sistema o qual deve ser otimizado de forma global e ser compatível com as etapas de fusão, redução e refino. Ainda, de acordo com este autor, os itens importantes deste sistema são:

- 1 - Preço e eficiência dos reagentes;
- 2 - Aspectos ambientais;
- 3 - Preços de operação e manutenção;
- 4 - Perdas de temperatura;
- 5 - Tempos de processamento aceitáveis, combinado com as etapas do ciclo de produção global;
- 6 - Compatibilidade com tamanho, forma e revestimento refratário dos reatores;
- 7 - Interação com a escória do processo, em termos de reversão de enxofre, perdas de ferro, separação e disposição da escória;
- 8 - Controle da temperatura e composição objetivadas.

As publicações de avaliação de preços representativos das transações realizadas no mercado de carvão são feitas por agências independentes. O objetivo é refletir os valores praticados no mercado de forma que as transações de carvão realizadas ao longo do dia são informadas às agências por produtores, consumidores finais e intermediários. Caso atendam aos critérios da agência, integram os valores que são publicados, após a utilização de técnicas de normalização para ajustes de preços. As transações reportadas devem incluir detalhes, como por exemplo, qualidade e quantidade do carvão comercializado, portos de carregamento e destino e prazo de entrega.

As agências publicam diariamente avaliações para seis tipos de *hard coking coal*, dois tipos de carvão PCI, um tipo de carvão *semi-soft* e uma avaliação para coque metalúrgico. As especificações padrão de carvão consideradas estão listadas na tabela 3.1. Para cada uma das características listadas na tabela 3.1 a agência divulga diariamente um valor de penalidade para aumento de 0,10%, no caso do enxofre. A figura 3.8 mostra os valores do preço do carvão baixo volátil e da penalidade por 0,10% de enxofre, para carvões que contenham entre 0,3% e 1,0% de enxofre, no período

compreendido entre janeiro e julho de 2014. É possível observar que a penalidade para cada 0,10% de enxofre corresponde a 1,0% do preço do carvão baixo volátil.

Tabela 3.1 - Especificações padrão de carvão (2014).

Referência	CSR	Matéria volátil	Cinzas	Enxofre	Fósforo	Umidade	Fluidez
<i>Peak Downs Region</i>	74%	20,7%	10,5%	0,60%	0,030%	9,5%	400
Baixo Volátil	71%	21,5%	9,3%	0,50%	0,045%	9,7%	500
HCC 64 Médio Volátil	64%	25,5%	9,0%	0,60%	0,050%	9,5%	1700

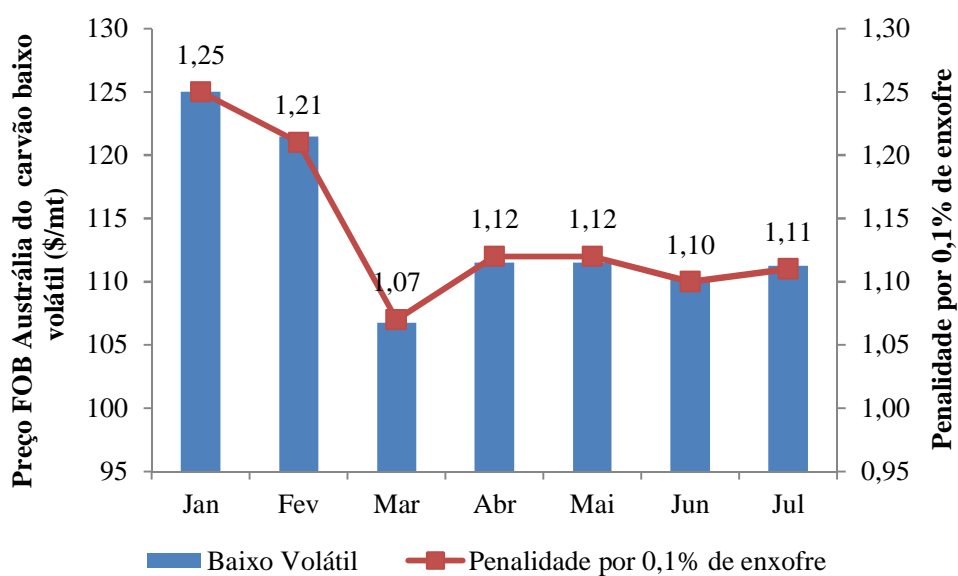


Figura 3.8 - Preço do carvão baixo volátil e penalidade por 0,10% de enxofre.

A partir do mês de maio de 2014 foi observada também a divulgação do preço do carvão americano baixo volátil, bem como a penalidade por enxofre deste carvão. Diferentemente do carvão baixo volátil, a penalidade por 0,1% de enxofre é divulgada em duas faixas distintas de enxofre do carvão, entre 0,70% e 1,05% e entre 1,06% e 1,25%, apresentando penalidades maiores para a faixa com teores maiores de enxofre, conforme mostrado na figura 3.9.

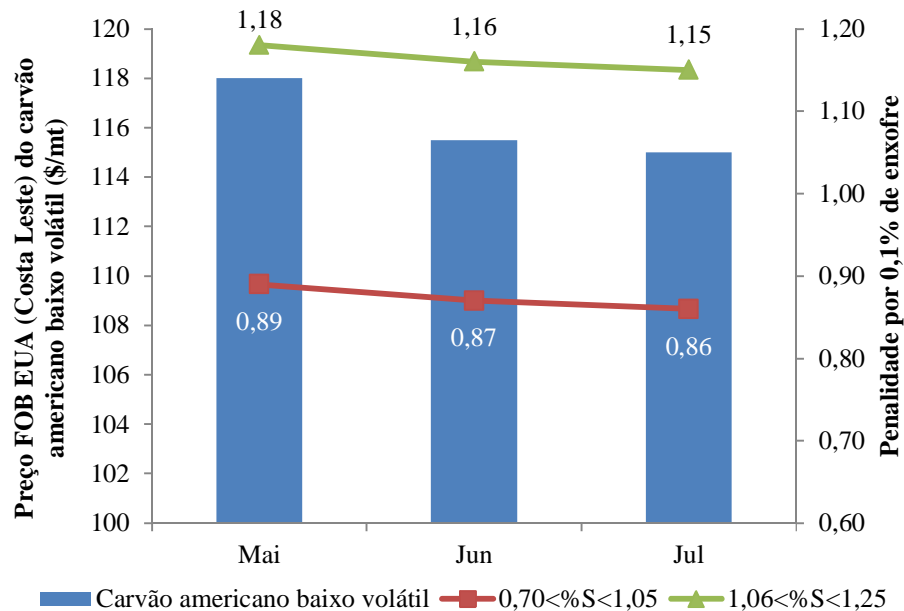


Figura 3.9 - Preço do carvão baixo volátil e penalidade por 0,10% de enxofre.

Neste caso a penalidade para cada 0,10% de enxofre corresponde a 0,75% do preço do carvão americano baixo volátil (*atlantic coking coal*) para teores de enxofre entre 0,70% e 1,05% e corresponde a 1,00% do preço desse carvão para teores de enxofre entre 1,06% e 1,25%.

3.3. Incorporação do enxofre no gusa

O mecanismo de incorporação do enxofre no gusa foi evidenciado por Krug *et alii* (1974), citado por Silva (1976). Segundo esse autor o alto-forno é um excelente reator de dessulfuração, devido às condições redutoras predominantes na rampa e no cadinho e à influência do carbono, do silício e fósforo sobre o coeficiente de atividade do enxofre no gusa. Os mecanismos de transferência do enxofre do coque para o gusa durante o processo foram estudados por meio de sondagens realizadas em altos fornos e podem ser descritos da seguinte maneira:

1 - A maior parte do enxofre do coque é gaseificada no nível das ventaneiras sob a forma de compostos (S_2 , COS, CS_2 , H_2S , HS);

2 - O enxofre gaseificado é incorporado rapidamente pela escória e também pelo metal. Os teores de enxofre no metal da zona de fusão são da ordem de 0,60%, número uma ordem de grandeza superior ao teor de enxofre do gusa no canal de corrida;

3 - Na zona de fusão ocorre com mais eficácia os contatos entre o metal e a escória líquida, permitindo a continuação da dessulfuração. Ainda assim, no plano das ventaneiras o teor de enxofre do gusa é da ordem de 0,10 a 0,40%, fazendo com que a dessulfuração entre as ventaneiras e o cadinho seja bastante relevante;

4 - Na zona de fusão as gotículas de gusa que caminham para o cadinho tem a tendência de se dividir devido ao efeito de choques múltiplos com os pedaços de coque. Este fato aumenta a superfície de contato do gusa com a escória, o que favorece as condições cinéticas de dessulfuração.

Segundo Altland *et alii* (1999), citado por Rainer *et alii* (2013) a dessulfuração no alto-forno ocorre em um alto nível, de 85% a 90%, conforme mostrado pela tabela 3.2:

Tabela 3.2 - Balanço de enxofre de um alto-forno localizado na Alemanha, segundo Altland *et alii* (1999), citado por Rainer *et alii* (2013).

S input (100%)		S output (100%)	
Coque	60,20%	Escória	82,40%
Óleo/carvão/gás natural	33,60%	Gusa líquido	12,60%
Sínter	5,10%	Gás do topo	3,60%
Pelotas	1,00%	Poeira de alto-forno	0,70%
Fundentes	0,10%	Borra da limpeza de gás	0,50%
		Poeira da casa de corrida	0,20%

3.4. Reagentes utilizados para dessulfuração

A figura 3.10 é a representação do Diagrama de Ellingham para formação de sulfetos, de acordo com Wilson (1980), citado por Kirmse (2006).

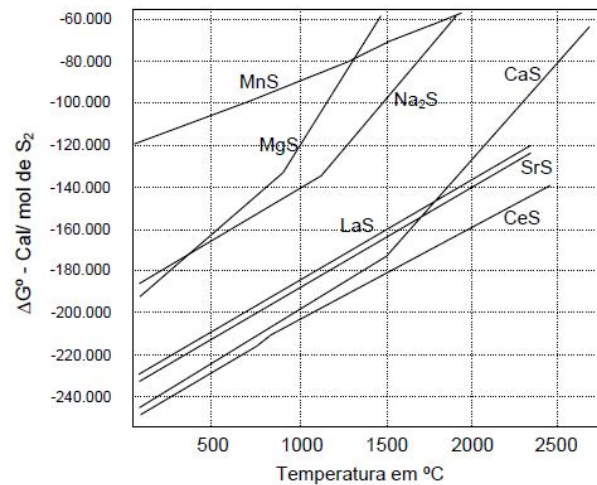


Figura 3.10 - Gráfico de energia livre padrão de formação de sulfetos em função da temperatura – Diagrama de Ellingham, de acordo com Wilson (1980), citado por Kirmse (2006).

A partir da análise da figura 3.10 é possível observar que cério, cálcio, estrôncio e lantânio são os elementos que possuem maior afinidade pelo enxofre. Por questões relacionadas a preço e disponibilidade, cério, estrôncio e lantânio não são utilizados como agentes dessulfurantes. Sendo assim os principais agentes dessulfurantes, os quais são utilizados isoladamente ou em combinação são: carbureto de cálcio (CaC_2), cal (CaO), e magnésio (Mg).

A utilização de sódio, na forma de barrilha (Na_2CO_3), como agente dessulfurante vem sendo reduzida, pois os vapores de sódio são bastante agressivos ao ser humano e as finas partículas de óxido de sódio formadas são carregadas pelo ar quando o sistema de controle de poluição não é eficiente, irritando a pele humana. A irritação é agravada pela transpiração resultante do calor gerado pela combustão do óxido de sódio e do monóxido de carbono (Finardi, 1997).

3.4.1. Dessulfuração com magnésio

Segundo Susaki (2009), “este processo consiste na injeção profunda de magnésio finamente granulado no gusa líquido contido numa panela, utilizando para isso uma

lança refratária e cujo gás de transporte pneumático é o nitrogênio. Usualmente o material injetado não é o Mg puro e sim uma mistura Mg-CaO ou Mg-CaC₂, objetivando com isso reduzir a vigorosidade da reação e aumentar o rendimento efetivo da dessulfuração”.

No tratamento de dessulfuração, o gusa líquido se apresenta em torno de 1350°C, temperatura na qual ocorre sublimação do magnésio, por isto, se injetado com vazão mássica elevada, uma fração cada vez maior de Mg vaporizado, em lugar de se dissolver no gusa, perde-se para a atmosfera com redução na eficiência de dessulfuração e promovendo projeções ("splash") de gusa líquido para fora da panela. A cal, além deste papel "abafador" da vigorosidade da reação, tem a importante função de absorver o MgS resultante da reação de dessulfuração, aumentando a eficiência e diminuindo a ocorrência da reação de reversão. As principais etapas metalúrgicas da reação de dessulfuração com magnésio, injetado pneumaticamente com argônio ou nitrogênio podem ser descritas da seguinte maneira:

1 - Transferência do Mg sólido da lança para as bolhas de argônio / nitrogênio no interior do gusa líquido;

2 - Aquecimento e sublimação do magnésio, conforme equação 3.3:



3 - Dissolução do gás magnésio no gusa líquido, conforme equação 3.4:



4 - Reação entre o magnésio e o enxofre dissolvidos no gusa líquido formando MgS:



5 - Incorporação do MgS na escória injetada ou na escória sobrenadante da panela.

$$\underline{MgS} = (MgS)_{escória} \quad (3.6)$$

De acordo com Finardi (1997), a seguinte reação também ocorre:



Entretanto, segundo este autor, a reação do magnésio na forma de vapor com o enxofre é responsável por apenas 3 a 8% da remoção do enxofre, sendo que a maior parte da reação de dessulfuração ocorre entre o magnésio dissolvido e o enxofre dissolvido no ferro líquido. O sulfeto formado está no estado sólido. A sua densidade é $2,6 \text{ g/cm}^3$, e a densidade do ferro líquido é $7,0 \text{ g/cm}^3$, de forma que a flotação das partículas de MgS ocorre com relativa facilidade. Portanto o fator limitante da dessulfuração é a dissolução do magnésio no ferro líquido. Finardi (1997) cita que os resultados mais econômicos e eficientes na utilização de magnésio são obtidos por meio da injeção conjunta de magnésio com a cal ou com o carbureto de cálcio. O autor ainda descreve os fatores que são importantes para aumentar a eficiência do magnésio como dessulfurante:

- 1 - Baixas temperaturas de tratamento;
- 2 - Adição progressiva do magnésio para possibilitar a sua dissolução;
- 3 - Grande profundidade de injeção.

Segundo esse autor algumas vantagens da utilização de magnésio são:

- 1 - Grande afinidade entre o magnésio e o enxofre;
- 2 - O magnésio é muito eficiente em temperaturas baixas;
- 3 - A queda de temperatura associada ao tratamento de dessulfuração é pequena;
- 4 - O magnésio não é sensível à escória transferida do alto-forno;
- 5 - O magnésio não apresenta problemas de controle de poluição;
- 6 - Tempo de tratamento pequeno.

As limitações para utilização do magnésio são:

- 1 - O magnésio é um dessulfurante relativamente caro;
- 2 - Em temperaturas elevadas o magnésio apresenta alta pressão de vapor, acarretando perdas consideráveis;
- 3 - O magnésio requer injeção profunda;
- 4 - O magnésio é perigoso quando úmido, pois ao reagir com a água ocorre a produção de gás hidrogênio, o qual é inflamável;
- 5 - O magnésio dissolve parcialmente no ferro-gusa.

3.4.2. Dessulfuração do metal por meio da escória

A capacidade de uma determinada escória absorver enxofre é avaliada por meio do coeficiente C_s , ou capacidade de sulfeto. A equação 3.8 representa a dessulfuração com escórias sintéticas e a presença de enxofre sob a forma de sulfeto na escória. Nesta equação os íons entre parênteses representam a incorporação dos mesmos à escória.



A constante de equilíbrio da reação 3.8 é dada por:

$$K_s = \frac{h_{S^{2-}} \cdot \sqrt{p_{O_2}}}{(a_{O^{2-}}) \cdot \sqrt{p_{S_2}}} \quad (3.9)$$

Em que,

K_s = constante de equilíbrio da reação 3.8 (adimensional)

$h_{S^{2-}}$ = atividade henriana do enxofre na escória (adimensional);

p_{O_2} = pressão parcial de equilíbrio do oxigênio (atm);

$a_{O^{2-}}$ = atividade do oxigênio na escória (adimensional).

p_{S_2} = pressão parcial de equilíbrio do enxofre (atm);

Aplicando $h_i = \%i \cdot f_i$ na expressão 3.9, tem-se:

$$K_S = \frac{(\%S) \times f_{S^{2-}} \times \sqrt{p_{O_2}}}{(a_{O_2^{2-}}) \cdot \sqrt{p_{S_2}}} \quad (3.10)$$

Transpondo os termos $f_{S^{2-}}$ e $(a_{O_2^{2-}})$ para o lado esquerdo da equação, pode-se definir a capacidade sulfeto (Cs) como:

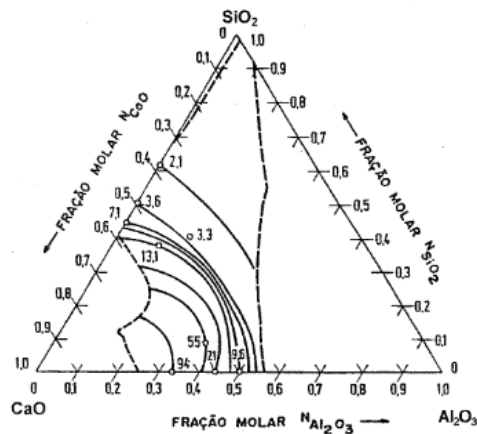
$$C_S = K_S \cdot \frac{a_{(O_2^{2-})}}{f_{(S^{2-})}} = \frac{(\%S) \cdot \sqrt{p_{O_2}}}{\sqrt{p_{S_2}}} \quad (3.11)$$

Em que,

$f_{(S^{2-})}$ = coeficiente de atividade do enxofre na escória (adimensional);

$\%S$ = percentual de enxofre na escória.

O diagrama ternário da figura 3.11 ilustra que escórias de aluminatos de cálcio são superiores a escórias de silicatos de cálcio para dessulfurar o aço, devido a maiores valores de Cs. De acordo com Ribeiro *et alii* (2002), a capacidade de sulfeto aumenta com a fração molar de óxido de cálcio.



A expressão 3.11 necessita que se tenham disponíveis as pressões parciais de oxigênio e enxofre. Para contornar esta dificuldade altera-se o estado padrão para solução a 1%. Aplicando a lei de Hess para as reações 3.12, 3.13 e 3.14, tem-se como resultado a reação 3.15:



As constantes de equilíbrio das reações 3.13 e 3.14 são dadas respectivamente por:

$$K_o = \frac{\%O \times f_o}{\sqrt{pO_2}} \quad (3.16)$$

$$K_s = \frac{\%S \times f_s}{\sqrt{pS_2}} \quad (3.17)$$

Isolando as pressões de oxigênio e enxofre do lado esquerdo de cada equação, tem-se:

$$\sqrt{pO_2} = \frac{\%O \times f_o}{K_o} \quad (3.18)$$

$$\sqrt{pS_2} = \frac{\%S \times f_s}{K_s} \quad (3.19)$$

Substituindo as equações 3.18 e 3.19 na equação 3.11, tem-se:

$$C_S = K_S \cdot \frac{a_{(O_2^-)}}{f_{(S^2-)}} = \frac{(\%S) \cdot \sqrt{p_{O_2}}}{\sqrt{p_{S_2}}} = (\%S) \times \frac{\%O \times f_O}{K_O} \times \frac{K_S}{\%S \times f_S} \quad (3.20)$$

A relação entre os teores de enxofre na escória e no metal líquido (gusa ou aço) é denominada partição de enxofre (L_S), expressa matematicamente como:

$$L_S = \frac{(\%S)}{\underline{\%S}} \quad (3.21)$$

Utilizando este conceito na expressão 3.20 decorre que:

$$L_S = \frac{K_O \times f_S}{\underline{\%O} \times f_O \times K_S} \times C_S \quad (3.22)$$

A análise das expressões 3.20 e 3.22 possibilita estabelecer as principais condições termodinâmicas que favorecem a reação de dessulfuração:

- 1 - Elevada basicidade – o aumento da basicidade da escória implica em aumento dos íons O^{2-} na escória e, portanto ao aumento da $a_{(O_2^-)}$;
- 2 - Coeficiente de atividade do oxigênio (f_O) baixo no metal, ou seja, elementos que apresentam parâmetros de interação negativos com o oxigênio dissolvido no metal (carbono, silício, alumínio e cromo);
- 3 - Baixo teor de oxigênio no gusa – normalmente o gusa apresenta baixos teores de oxigênio, devido aos elevados teores de Si e C. Na prática de dessulfuração procura-se diminuir ainda mais o percentual de oxigênio dissolvido no gusa, ($\underline{\%O}$), por meio da adição de elementos que tenham alta afinidade pelo oxigênio, como por exemplo, o alumínio. Também é importante que a escória apresente condições redutoras, ou seja, baixo teor de FeO da escória.
- 4 - Coeficiente de atividade do enxofre (f_S) alto no metal. A figura 3.12 mostra os efeitos dos elementos de liga no coeficiente de atividade do enxofre no ferro a 1873 K.

É possível observar que para ter-se coeficiente de atividade do enxofre (f_s) alto são necessários teores elevados de carbono e silício no metal.

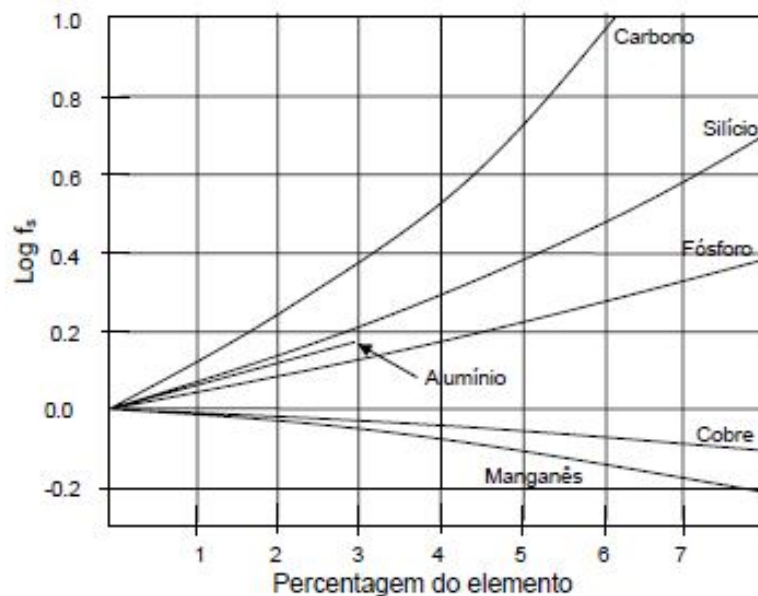


Figura 3.12 - Efeito dos elementos de liga no coeficiente de atividade do enxofre no ferro, a 1873 K, segundo Sherman *et alii* (1952), citado por Kirmse (2006).

Além disso, a reação de dessulfuração é endotérmica ($\Delta H^0 > 0$), portanto esta reação é favorecida termodinamicamente com o aumento da temperatura. Adicionalmente, o aumento de temperatura implica em aumento dos coeficientes de transporte de massa das espécies envolvidas na reação, o que também favorece a dessulfuração (Susaki, 2009).

3.4.3. Dessulfuração com carbureto de cálcio

De acordo com Silva (1976), o carbureto de cálcio decompõe-se rapidamente, quando em contato com o metal líquido, liberando cálcio. Apresenta alta eficiência química de dessulfuração, e reage com o banho segundo a reação 3.23:



O uso de carbureto de cálcio pulverizado implica em uma considerável conversão do carbureto de cálcio em óxido de cálcio devido ao oxigênio dissolvido no gusa, de acordo com a equação 3.24:



Deste modo as partículas de óxido de cálcio geradas participam do processo de dessulfuração:



Estas reações ocorrem simultaneamente em um grau considerável, o que justifica a eficiência de utilização do carbureto como agente dessulfurante.

De acordo com Silva (2012), o cálcio se decompõe em cálcio vapor, deixando para trás carbono na forma grafítica e um núcleo de carbureto residual, conforme ilustrado na figura 3.13.

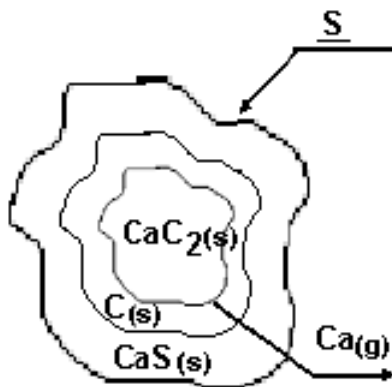


Figura 3.13 - Topologia da reação do carbureto (Silva, 2012).

Segundo esse autor: “o cálcio gasoso atravessa a camada de grafita, bem como aquela formada pelo sulfeto de cálcio (CaS) produto da reação, sem grandes dificuldades. O enxofre é transportado pelas correntes de convecção por meio de uma camada limite de metal adjacente à camada de sulfeto de cálcio (CaS). As camadas de sulfeto de cálcio

(CaS) e de carbono grafítico tendem a crescer ao longo do tempo. Entretanto a etapa controladora do processo seria o transporte de enxofre através da camada limite”.

Ainda segundo Silva (2012), o carbureto de cálcio é um produto de dessulfuração que age de forma redutora. Nos baixos teores de oxigênio no ferro-gusa ocorrem reações relativamente lentas. Por esse motivo, é de especial importância estabelecer o melhor contato possível com o ferro-gusa.

De acordo com Takano (1997) a decomposição do carbureto de cálcio torna mais difícil a dissolução do carbono resultante (da decomposição) e a camada de carbono pode atuar como uma barreira à difusão de cálcio ou enxofre no interior da partícula. Desta maneira, partículas finas de carbureto de cálcio aumentam a cinética e a eficiência de dessulfuração em gusa.

De acordo com Finardi (1997), as vantagens de utilização do carbureto de cálcio como dessulfurante são:

- 1 - Reagente de preço relativamente baixo;
- 2 - A injeção de carbureto de cálcio é mais simples que a de reagentes a base de cal;
- 3 - Em temperaturas elevadas a eficiência do carbureto de cálcio é relativamente alta.

Algumas limitações da utilização de carbureto de cálcio são:

- 1 - O processo de dessulfuração é endotérmico;
- 2 - Há necessidade de temperaturas elevadas de metal líquido;
- 3 - A cinética do processo é desfavorável em virtude das camadas intermediárias de produtos de reação, as quais dificultam a difusão do enxofre;
- 4 - Para ser eficiente o carbureto de cálcio necessita ter granulometria muito fina;
- 5 - O carbureto de granulometria muito fina necessita cuidados especiais de manuseio e atenção à segurança;
- 6 - Tempo prolongado de dessulfuração em virtude de cinética reduzida e necessidade de adição progressiva do agente dessulfurante.

3.4.4. Dessulfuração com cálcio e óxido de cálcio

A equação 3.26 apresenta a reação de dessulfuração por bolhas de vapor de cálcio:



Segundo Campos (1985) numa temperatura superior a 1550°C o cálcio em contato com o aço líquido transforma-se em vapor e a bolha de cálcio tende a subir de maneira que seu volume é aumentado à medida que a pressão ferrostática diminui.

Paralelamente, a reação de dessulfuração ocorre na superfície da bolha reduzindo o seu volume e formando sulfeto de cálcio. A maior eficiência de dessulfuração é obtida com a máxima redução de volume da bolha por meio da reação com o enxofre. Desta maneira é necessário adequar a granulometria do produto injetado e a profundidade de injeção de forma a se obterem valores ótimos de volume e altura de percurso da bolha.

A redução do teor de enxofre por meio da adição de cálcio propicia também a globulização das inclusões de alumina e a formação de inclusões de sulfetos. O resultado global é um sensível aumento da ductilidade e redução da anisotropia do aço (Finardi, 1989).

A equação 3.27 é a representação do processo de dessulfuração com óxido de cálcio, por meio da redução do CaO e formação de CaS a partir da periferia do grão.



De acordo com Campos (1985) o mecanismo de dessulfuração quando da utilização de óxido de cálcio como agente dessulfurante pode ser dividido em sete etapas, marcadas na figura 3.14 pelas letras a até g, descritas abaixo:

- a) Difusão do enxofre através do banho;
- b) Difusão do enxofre através da camada limite;
- c) Difusão do enxofre através da camada de sulfeto;

- d) Reação na interface;
- e) Difusão do oxigênio através da camada de sulfeto;
- f) Difusão do oxigênio através da camada limite;
- g) Difusão do oxigênio através do banho.

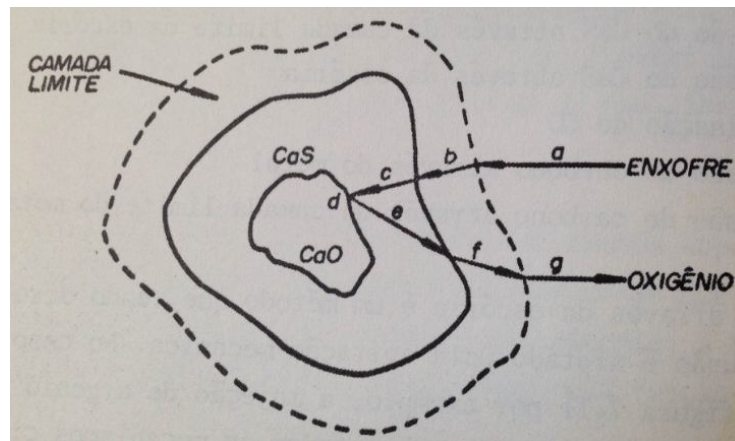


Figura 3.14 - Esquema do mecanismo de dessulfuração quando óxido de cálcio é injetado no banho, de acordo com CAMPOS, V. F *et alii* (1985).

Segundo Finardi (1997) como o teor de oxigênio dissolvido no ferro-gusa líquido é muito pequeno, a reação inicialmente ocorre de maneira rápida, formando o sulfeto de cálcio e liberando o oxigênio. O oxigênio liberado pode reagir com o carbono ou com o silício do ferro-gusa líquido, dependendo da temperatura e da composição do metal, de acordo com as reações 3.28 e 3.29:



Têm-se então duas situações descritas pelo autor:

1 - Quando o silício não participa da reação: o enxofre do metal líquido inicialmente se difunde para a interface CaS-Metal. Em seguida, os íons de enxofre difundem através da camada de CaS até a interface CaO-CaS, onde ocorre a reação de dessulfuração,

aumentando a espessura da camada de sulfeto e dificultando o prosseguimento da reação. O oxigênio liberado terá de se difundir através da camada de sulfeto para a interface CaS-Metal, onde irá reagir com o carbono dissolvido, formando monóxido de carbono.

2 - Quando o silício participa da reação: ocorre a formação de sílica ou silicato de cálcio com o oxigênio liberado. Assim a cal ficará recoberta por duas camadas, a interna, de silicato de cálcio e, a externa, de sulfeto de cálcio. A reação de dessulfuração irá incluir difusão adicional de íons silício. A reação de dessulfuração neste caso ocorre na interface CaS-Silicato de cálcio. Com o desenvolvimento das reações, aumenta a espessura das camadas de sulfeto e silicato, reduzindo o processo de dessulfuração.

Segundo Campos (1985) na injeção de CaO o fator limitante é a camada de CaS formada. Após a obtenção de uma determinada espessura da camada de CaS a velocidade de difusão do enxofre torna-se irrelevante do ponto de vista industrial, impedindo a utilização completa dos agentes dessulfurantes e explicando em partes o baixo rendimento destes reagentes.

De acordo com Aguiar (2011) é possível calcular o teor de enxofre de equilíbrio, considerando a reação 3.30:



Para esta reação a variação da energia livre padrão é dada pela equação 3.31:

$$\Delta G^{\circ} = 27500 - 27,15 \cdot T \text{ (cal)} \quad (3.31)$$

Em que,

T = temperatura (Kelvin)

A constante de equilíbrio da reação 3.30 é dada pela equação 3.32:

$$K = \frac{a_{CaS} \times p_{CO}}{a_{CaO} \times h_s \times a_C} \quad (3.32)$$

Tem-se também que:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (3.33)$$

Em que,

$R = 1,9872 \text{ cal}/(\text{mol.K})$ e a temperatura do gusa líquido considerada é 1873 K .

Substituindo os valores encontra-se que:

$$\Delta G^\circ = -23351,95 \text{ cal/mol}$$

$$K = 530,59$$

Substituindo o valor de K na equação 3.32 e considerando que:

$$a_{CaO} = 1 \text{ (sólido puro);}$$

$$a_C = 1 \text{ (gusa saturado em carbono);}$$

$$a_{CaS} = 1 \text{ (sólido puro);}$$

$$p_{CO} = 1 \text{ atm}$$

Tem-se que:

$$530,59 = \frac{1}{h_s} \quad (3.34)$$

Logo,

$$h_s = 1,88 \times 10^{-3}$$

Assim:

$$h_S = f_S \times \%S_{eq} \quad (3.35)$$

O valor do coeficiente de atividade do enxofre (f_S) é calculado considerando uma composição típica de gusa, por meio da equação 3.36:

$$\log f_S = e_S^C \times \%C + e_S^{Si} \times \%Si + e_S^{Mn} \times \%Mn + e_S^P \times \%P \quad (3.36)$$

Em que,

e_S^j = parâmetro de interação de primeira ordem a 1873 K, dos componentes (j) que afetam o comportamento do enxofre no ferro e nos aços.

Os parâmetros de interação de primeira ordem a 1873 K, dos componentes (j) que afetam o comportamento do enxofre no ferro e nos aços, são mostrados na tabela 3.3 (Carvalho, 1977):

Tabela 3.3 - Parâmetros de interação de primeira ordem a 1873 K, dos componentes (j) que afetam o comportamento do enxofre no ferro e nos aços.

e_i^j	C	Si	Mn	P
S	0,11	0,063	-0,026	0,029

Substituindo os parâmetros de interação do enxofre e a composição típica de gusa considerada (%C = 4,50 ; % Si = 0,40% ; %Mn = 0,40; % P = 0,080), tem-se que:

$$\log f_S = 0,11 \times 4,50 + 0,063 \times 0,40 - 0,026 \times 0,40 + 0,029 \times 0,080 \quad (3.37)$$

Assim, $f_S = 3,252$

Substituindo na equação 3.35, tem-se que:

$$\%S \text{ equilíbrio} = 0,0006 \text{ (6 ppm)}$$

Normalmente os teores de enxofre alcançados com tratamento de dessulfuração são maiores que os de equilíbrio e os valores estimados através de cálculos termodinâmicos não são alcançados em função de questões cinéticas. Segundo Silva (2012), as condições cinéticas para a interação entre o enxofre dissolvido no metal líquido e as partículas de dessulfurante dependem de vários parâmetros, tais como:

- 1 - Distribuição de tamanhos das partículas;
- 2 - Taxa de injeção;
- 3 - Profundidade de injeção;
- 4 - Relação sólido/gás e tempo de residência das partículas;
- 5 - Teor de agentes desoxidantes ou dessulfurantes adicionais;
- 6 - Teor de enxofre inicial no ferro-gusa;
- 7 - Composição do ferro-gusa líquido;
- 8 - Temperatura de tratamento.

De acordo com Finardi (1997) as vantagens da utilização de reagentes a base de cal como dessulfurante são:

- 1 - A cal é um reagente de baixo custo;
- 2 - A cal é um reagente facilmente disponível dentro das grandes aciarias integradas;

As limitações para a utilização da cal como agente dessulfurante são:

- 1 - O processo de dessulfuração é endotérmico;
- 2 - Há necessidade de temperaturas elevadas de metal líquido;
- 3 - A cinética do processo é desfavorável em virtude das camadas intermediárias de produtos de reação, os quais dificultam a difusão do enxofre;
- 4 - O processo libera íons de oxigênio que retardam a dessulfuração;

5 - A cal necessita ter granulometria muito fina para aumentar a superfície em contato com o metal e consequentemente a eficiência de dessulfuração;

6 - A cal de granulometria muito fina necessita cuidados especiais de manuseio e atenção à segurança;

7 - Há tendência de poluição ambiental em virtude do manuseio de grandes quantidades de cal fina;

8 - Há necessidade de grandes quantidades de cal para conseguir razoável taxa de dessulfuração, de forma que a geração de escória é grande;

9 - Tempo prolongado de dessulfuração em virtude de cinética reduzida e necessidade de grande quantidade de agente dessulfurante.

3.5. Reatores de dessulfuração

A figura 3.15 ilustra os principais reatores industriais de pré-tratamento de gusa e a distribuição de fluxos no interior desses reatores.

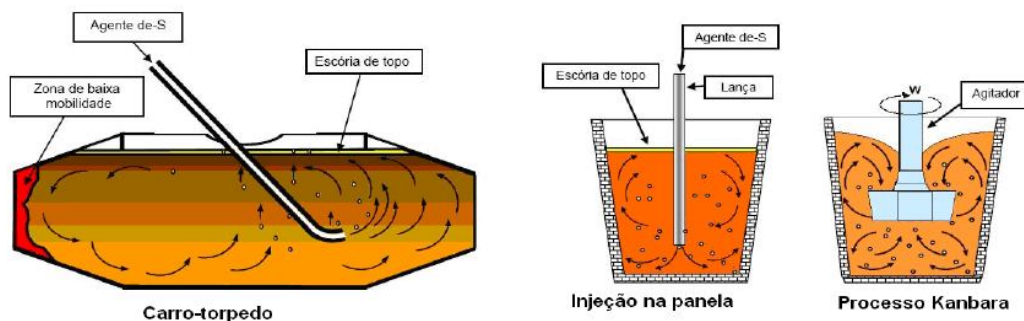


Figura 3.15 - Distribuição de fluxos nos principais reatores de pré-tratamento de gusa, segundo Mansur (2010)

Segundo Seshadri *et alii* (2006), independentemente do reator utilizado para dessulfuração, a maioria dos processos requerem, como requisitos termodinâmicos: atmosferas redutoras, escórias básicas e altas temperaturas. Cinética adequada é alcançada se uma elevada taxa de transporte para a frente de reação for garantida. As condições industriais normais favorecem a reação de dessulfuração, do ponto de vista

termodinâmico. Entretanto, do ponto de vista cinético, a transferência de massa geralmente controla todo o processo.

As condições de maiores graus de agitação, as quais promovem uma eficiente transferência de massa e a renovação da superfície entre a escória/escorificante e o metal líquido favorecem uma dessulfuração eficiente. Assim, a eficiência da operação de dessulfuração do gusa depende, além das características do agente dessulfurante e das condições operacionais, das distribuições de fluxo de calor e massa no interior dos reatores e da área de interface de reação (Takano, 1997).

As dimensões do carro-torpedo são responsáveis por uma distribuição de fluxos a qual tipicamente leva à existência de zonas mortas nas suas extremidades, o que é minimizado nas painéis de transferência. No processo KR os domínios de zonas mortas são substancialmente diminuídos e a área da interface de reação maximizada, aumentando a eficiência de utilização do agente dessulfurante (Mansur, 2010).

3.5.1. Dessulfuração no carro torpedo

De acordo com Kirmse (2006), o carro torpedo com o gusa líquido proveniente do alto-forno, é deslocado para a unidade de dessulfuração, onde o processo operacional de injeção de mistura dessulfurante, em fase densa, por meio de lança (inclinada ou não) é realizado. O material e a vazão de injeção são determinantes para a eficiência do processo. Uma característica importante da dessulfuração em carro torpedo situa-se no fato de que o volume desse equipamento deve ser preservado. Isso leva a utilização de agentes que minimizem a formação de “coating” (cobertura) na parede refratária, (que provoca a perda da capacidade de transporte do carro torpedo), e que sejam, ao mesmo tempo, eficientes na formação de sulfetos sólidos estáveis e com preços de operação atrativos.

3.5.2. Dessulfuração em panela de transferência

Alguns tipos de plantas para dessulfuração em panela de transferência estão ilustrados na figura 3.16.

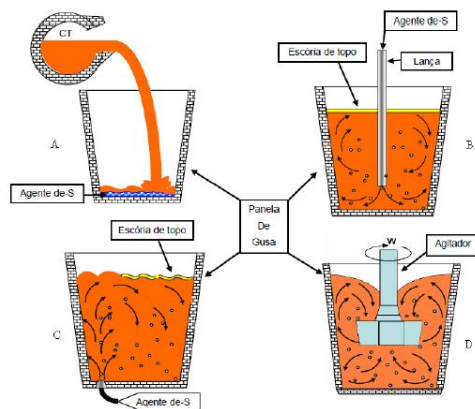


Figura 3.16 - Tipos de dessulfuração em panelas de transferência (Kirmse, 2006).

De acordo com Takano (1997), os processos podem ser descritos da seguinte maneira:

- Dessulfuração na qual o gusa é misturado ao agente dessulfurante durante o basculamento do carro torpedado para dentro da panela. Esse processo, chamado “carbocal”, consiste na adição de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e calcário no fundo da panela, antes do basculamento do carro torpedado para pesagem do gusa. A reação do calcário e do carbonato, com grande geração de gás, e a própria queda do gusa líquido na panela provoca grande movimentação do metal líquido. É um processo muito simples e de fácil execução, com razoável eficiência e de baixíssimo custo, porém tem tido o seu uso limitado devido à elevada poluição atmosférica que provoca.
- Dessulfuração na qual o material dessulfurante é misturado pela injeção pneumática do agente dessulfurante no seio do metal líquido, provocando assim a agitação necessária para a mistura do material. A injeção é realizada por meio de lança vertical, a uma profundidade de imersão de aproximadamente 2,5 metros de profundidade, com taxa de injeção variando de 30 a 60 kg/min. O gás de arraste utilizado é o nitrogênio e o tempo de tratamento varia de 10 a 20 minutos, dependendo dos teores de enxofre inicial e visado.
- Dessulfuração na qual o material dessulfurante é misturado ao gusa, por agitação via injeção de gás pelo fundo, lateral da panela ou por campos eletromagnéticos.

d) Dessulfuração na qual o material dessulfurante é misturado ao gusa líquido através da energia de agitação promovida por uma pá rotativa que é imersa no metal enquanto se faz a adição do material dessulfurante.

3.5.3. Dessulfuração no KR (Kanbara Reactor) com escória sintética

Segundo Mansur (2010), a dessulfuração por agitação mecânica, mais conhecida como processo KR - Kanbara Reactor, foi desenvolvida na segunda metade da década de 60 e persistiu até o final da década de 70, quando deixou de ser competitiva, devido principalmente às limitações de refratários para o rotor (*impeller*). No final da década de 90, com o desenvolvimento dos inversores de velocidade e de novos tipos de refratários, o processo voltou a ser atrativo em relação aos demais sistemas de dessulfuração de gusa, em função do baixo preço operacional, reduzido tempo de tratamento e boa eficiência.

Neste processo o gusa líquido carregado em panela é submetido a uma forte agitação pelo rotor, que é feito de material refratário. Sob agitação, uma mistura à base de cal, usualmente cal, fluorita e óxido de alumínio, é adicionada por meio de calha e após 10 a 15 minutos de tratamento é possível obter taxas de dessulfuração de até 90%.

Seshadri *et alii* (2009) propuseram um modelo para descrever o processo de dessulfuração no reator KR em função de parâmetros termodinâmicos e cinéticos. A equação 3.38 correlaciona a taxa inicial de dessulfuração com diversos parâmetros operacionais e foi obtida por meio de regressão linear múltipla para uma população de 800 corridas.

$$\frac{-dS}{dt} = \frac{-12.34 + 0.0427 * Re_{ag} + 3.00 * So(ppm) + 0.865RPM - 0.532MI + 0.328\lambda}{10^5} \quad (3.38)$$

Em que,

$$\frac{-dS}{dt} = \text{taxa inicial de dessulfuração (ppm/min)}$$

Reag = massa de reagente adicionada (kg)

RPM = velocidade de rotação do agitador mecânico

MI = massa de gusa líquido (t)

λ = parâmetro termodinâmico do processo

So (PPM) = teor inicial de enxofre no gusa

O parâmetro termodinâmico do processo é definido por:

$$\lambda = \frac{L_s(M_{ad})}{1000} \quad (3.39)$$

Em que,

L_s = coeficiente de partição do enxofre entre o banho e a escória

M_{ad} = massa de mistura (kg)

A equação 3.38 mostra que a velocidade de rotação é um dos parâmetros que tem maior influência sobre a taxa inicial de dessulfuração e conseqüentemente sobre o tempo de tratamento. Para ilustrar o efeito da velocidade de rotação uma curva de enxofre *versus* tempo foi construída por Seshadri *et alii* (2009), conforme figura 3.17.

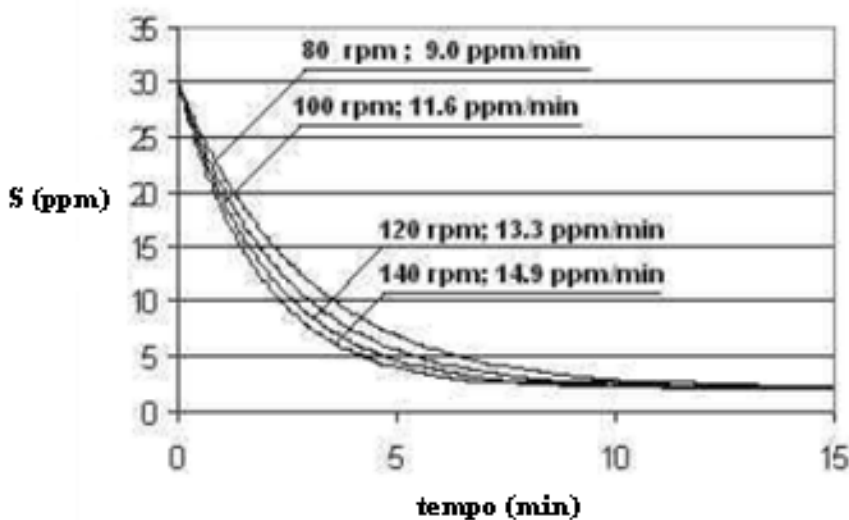


Figura 3.17 - Influência da velocidade de rotação do agitador mecânico (Seshadri *et alii*, 2009).

A figura 3.17 evidencia que o equilíbrio do teor de enxofre no banho é alcançado com um tempo de dez minutos, independentemente da velocidade de rotação. O maior efeito da velocidade é sobre a taxa inicial de reação, por exemplo, para 80 RPM, tem-se uma taxa de dessulfuração de 9,0 ppm/min, enquanto para 140 RPM, tem-se uma taxa de 14,9 ppm/min. Este resultado é importante na medida em que pode ser utilizado na avaliação de estratégias de diminuição do tempo de tratamento.

3.6. Cinética da dessulfuração

De acordo com Campos (1985), de maneira geral, a dessulfuração depende de um processo de difusão e pode ser interpretada como uma equação de primeira ordem. A reação de dessulfuração do metal por meio da escória pode ser expressa pela equação 3.40 como:

$$\underline{S} = (S) \quad (3.40)$$

Para esta reação tem-se que:

$$-\frac{d\underline{S}}{dt} = k(\underline{S} - \underline{Seq}) \quad (3.41)$$

Em que,

\underline{S} = porcentagem de enxofre no metal, no tempo t

\underline{Seq} = porcentagem de equilíbrio de enxofre no metal

k = constante cinética (s^{-1})

Integrando a equação 3.41 tem-se que:

$$-\ln(\underline{S} - \underline{Seq}) = kt + c \quad (3.42)$$

Onde, c = constante de integração.

Na condição limite de $t=0$ e $S=S_0$ (concentração inicial do enxofre no metal), tem-se que:

$$c = -\ln (S_0 - S_{eq}) \quad (3.43)$$

Finalmente:

$$\ln \left(\frac{S_0 - S_{eq}}{S - S_{eq}} \right) = kt \quad (3.44)$$

A constante cinética k pode ser determinada experimentalmente para um processo numa determinada temperatura. Conhecido o valor de k para este processo é possível estimar a concentração de enxofre em cada momento. O mecanismo de dessulfuração depende do agente dessulfurante e do agente desoxidante. A figura 3.18 evidencia o mecanismo de dessulfuração escória/metal, supondo que CaO seja o agente dessulfurante e carbono o agente desoxidante.

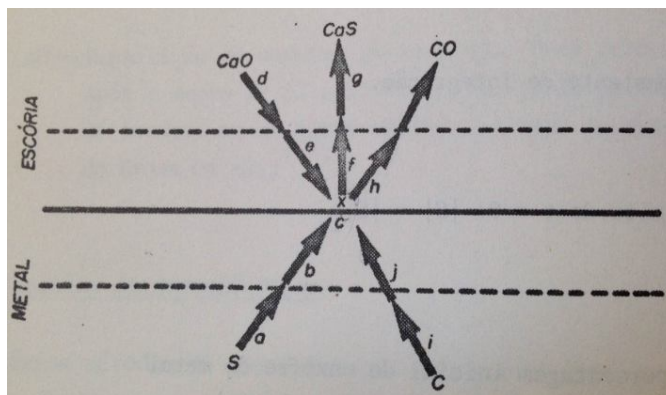


Figura 3.18 - Mecanismo de dessulfuração escória/metal pelo óxido de cálcio e desoxidação pelo carbono (Campos, 1985).

O mecanismo de dessulfuração neste caso pode ser descrito em dez etapas, marcadas na figura pelas letras a até j, descritas abaixo:

a) Difusão do enxofre através do metal;

- b) Difusão do enxofre através da camada limite do metal;
- c) Reação química na interface metal-escória com nucleação de bolha de CO;
- d) Difusão de CaO através da escória;
- e) Difusão de CaO através da camada limite de escória;
- f) Difusão do CaS através da camada limite de escória;
- g) Difusão do CaS através da escória;
- h) Eliminação de CO;
- i) Difusão do carbono através do metal;
- j) Difusão do carbono através da camada limite do metal.

A dessulfuração por meio da escória é um método diretamente dependente de difusão, sendo afetado, portanto pela agitação mecânica. Segundo Takano (1997) o transporte de enxofre no metal líquido até a interface de reação metal/escória é o mecanismo que controla a velocidade de dessulfuração. Por isso um dos fatores importantes na dessulfuração por escória é a viscosidade da mesma, a qual limita a difusão. Sendo assim é importante a utilização de escórias fluidas, o que pode ser obtido por meio de adições de fluorita (Takano, 1997).

Entretanto a utilização de fluorita é vista com ressalvas, pois além de diminuir o tempo de vida útil dos refratários, a disposição da escória contendo flúor pode gerar um problema ambiental. Segundo Silva (2012), uma alternativa à fluorita é a utilização de sodalita nefelínica, que é um silicato de álcalis contendo óxido de alumínio em sua composição. Estudos desse autor demonstraram que foi possível obter com a sodalita nefelínica uma escória líquida com redução de cascão no carro torpedo. Adicionalmente o autor relata que a sodalita apresenta uma excelente capacidade de fixar o enxofre na escória devido aos óxidos de sódio e potássio, além de custar em média 60% do valor da fluorita.

Takano (1997) também cita algumas alternativas para aumentar o transporte de enxofre no metal, as quais ele resume em dois grupos:

- 1 - Agitação do banho – por meios pneumáticos, eletromagnéticos ou com geração *in situ* de gases;

2 - Injeção de componentes fortes formadores de sulfetos ou oxissulfetos no interior do banho. Os compostos são flutuados via bolhas, normalmente oriundas do próprio gás de injeção e são fixados numa escória sintética.

3.7. Controle de inclusões não-metálicas

A remoção das inclusões ocorre pela flotação natural das partículas em associação com a flotação forçada, ou seja, flotação resultante dos efeitos de agitação. A influência de algumas variáveis na flotação natural das partículas pode ser compreendida por meio da lei de Stokes (Ribeiro, 2002), representada pela equação 3.45:

$$v = \frac{2 \cdot g \cdot r_i^2 \cdot \Delta\rho}{9 \cdot \eta} \quad (3.45)$$

Em que,

v = velocidade de ascensão da partícula, cm/s

g = aceleração da gravidade, cm/s²

r_i = raio da inclusão, cm

$\Delta\rho$ = diferença de densidade entre o líquido e a partículas, g/cm³

η = coeficiente de viscosidade do líquido, dinas x s/cm² (poise).

A equação 3.45 mostra que a velocidade de ascensão das partículas é maior para partículas maiores e para inclusões cuja diferença de densidade com relação ao aço sejam maiores, ou seja, inclusões líquidas coalescem com maior facilidade e flutam mais facilmente que inclusões sólidas. Para o caso de formação de inclusões sólidas as de maior tamanho são mais facilmente removidas.

Os efeitos de agitação são importantes no sentido de promover, para o caso de agitação por gases, a aderência das partículas às bolhas e por acelerar o encontro das partículas, favorecendo o coalescimento da inclusão, o que fará com que a mesma flote com maior

facilidade. Para o caso de agitação eletromagnética a remoção das inclusões é resultado da distribuição de velocidades no sentido ascendente.



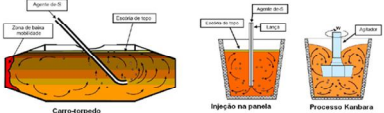
O controle da morfologia de sulfetos é feito com a adição de cálcio, sendo necessário primeiramente dessulfurar o aço para no mínimo 0,008%. Para aços acalmados ao alumínio, a adição de cálcio tem como efeito inicial a transformação das inclusões de alumina em inclusões de cálcio-aluminato. Se estas tiverem um alto teor de CaO a inclusão terá alta capacidade de absorver sulfetos. O resfriamento provoca diminuição da solubilidade do enxofre na inclusão e precipitação de CaS. Ocorre então a formação de uma inclusão dupla, na qual um anel de CaS envolve o núcleo de cálcio-aluminato.

A adição de cálcio provocará, durante o resfriamento, o surgimento de inclusões de oxissulfeto em uma fina dispersão de inclusões esféricas não deformáveis que não se alongam durante a laminação a quente (Campos, 1985).

4. METODOLOGIA

Para a determinação do valor em uso de carvões metalúrgicos foi desenvolvido o modelamento matemático integrado das etapas de coqueria, alto-forno e dessulfuração, mostradas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Etapas Simuladas

Etapas/ Modelo	 Carvão Coqueria	 Alto-forno	 Carro-torpedo Injeção na panela Processo Kanbara Dessulfuração
Dados de entrada	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Mix de carvões ✓ %Cinzas e química ✓ % Matéria volátil ✓ % Enxofre ✓ Preço dos carvões 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Consumo e química do coque ✓ Carga metálica (% e química) ✓ Partição de enxofre ✓ Especificações (gusa e escória) 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Química do gusa ✓ Custos de agentes dessulfurantes ✓ Outros custos associados a dessulfuração
Modelo	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Balanço de massa ✓ Correlações empíricas (distribuição de enxofre) 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Balanço de massa ✓ Correlações empíricas (distribuição do S entre gusa e escória) 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Balanço de massa ✓ Correlações empíricas (Equação de Sosinsky)
Dados de Saída	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Química do coque ✓ Consumo de carvões 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Química do gusa e escória ✓ Consumo de carga metálica e fundentes 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Custos de dessulfuração para diferentes condições ✓ Valor em uso dos carvões avaliados ✓ Penalidade para cada 0,10% de enxofre adicional no carvão

Os modelos foram construídos no software Excel e contemplam dessulfuração com magnésio, escória sintética, carbureto de cálcio e mistura à base de cálcio e podem ser aplicados, de maneira geral, aos reatores carro-torpedo, injeção na panela e reator Kanbara.

A etapa de simulação da coqueria consistiu em, a partir de um determinado blend de carvões, com análise imediata e especificação química definidas, estimar a química do coque e o consumo de carvões para produzir uma tonelada de coque. Para isto foi utilizado um balanço de massa e uma correlação empírica para determinação do enxofre do coque, descritos no item 4.1.

A química do coque foi então utilizada na simulação do alto-forno, na qual o objetivo é produzir uma tonelada de gusa com o menor custo possível. As restrições estão relacionadas à especificação química da escória (percentual máximo de Al_2O_3 , teor de MgO e basicidade binária).

As variáveis de decisão foram as massas de pelota, sínter e lump e de fundentes (calcário calcítico, dolomita e quartzo). A partir da simulação do alto-forno foi possível então determinar consumos específicos de matéria-prima, custo de gusa e composição química de gusa e escória.

O modelo do alto-forno foi resolvido utilizando o solver do Excel e está descrito no item 4.2. A partir da composição química do gusa foi estimado o custo de dessulfuração considerando cada um dos agentes dessulfurantes: magnésio, escória sintética, carbureto de cálcio e mistura à base de cálcio. Estes modelos estão descritos nos itens 4.3.

4.1. Coqueria

4.1.1. Análise imediata de carvão e análise química das cinzas

A tabela 4.2 mostra a análise química das cinzas dos carvões utilizados na mistura da coqueria.

Tabela 4.2- Análise química (%) das cinzas dos carvões utilizados na mistura da coqueria (Relatório interno Vale).

Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	P_2O_5	TiO_2	K_2O	Na_2O	ZnO
7,59	51,99	31,68	2,54	1,05	0,04	1,23	1,62	1,77	0,48	0,01
7,70	53,87	30,60	2,20	1,44	0,03	0,99	1,71	1,11	0,33	0,02
2,90	66,27	25,40	1,20	0,50	0,05	0,65	1,40	1,00	0,60	0,03
2,60	61,28	31,30	0,60	0,50	0,05	0,64	1,80	0,80	0,40	0,03
4,90	59,47	28,83	2,23	0,63	0,04	1,61	1,69	0,53	0,06	0,01
5,44	57,83	30,25	1,58	0,85	0,02	0,11	1,50	1,91	0,49	0,02
9,70	59,41	21,40	3,70	1,40	0,10	1,60	1,20	0,90	0,58	0,01
7,30	50,44	33,21	3,59	0,86	0,07	1,48	1,65	0,87	0,52	0,01

A tabela 4.3 mostra a análise imediata, enxofre elementar e análise química das cinzas dos carvões utilizados na mistura da coqueria, bem como a respectiva participação percentual de cada carvão na mistura. O carvão utilizado como referência para as análises é o carvão C.

Tabela 4.3 - Análise imediata e enxofre elementar dos carvões utilizados na mistura da coqueria (Relatório interno Vale).

Carvão	% da mistura de carvões	Análise Imediata			Enxofre elementar (%)	Umidade (%)
		Matérias voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)		
Carvão A	12	19,85	8,97	70,42	0,76	8,5
Carvão B	12	26,50	9,30	63,45	0,75	9,1
Carvão C	20	20,71	10,61	68,28	0,40	9,5
Carvão D	10	24,55	8,99	65,94	0,52	8,7
Carvão E	10	23,62	9,73	66,16	0,49	9,4
Carvão F	15	34,51	6,77	57,77	0,95	7,6
Carvão G	13	21,00	7,00	71,50	0,50	8,2
Carvão H	7	23,12	10,78	65,69	0,41	9,0

4.1.2. Balanço de massa na coqueria

O balanço de massa na coqueria é realizado considerando o rendimento de cada carvão que compõe a mistura coqueificável. O rendimento é definido pela equação 4.1 (referência: Relatório Interno Vale):

$$R_i = 99 - \left(\frac{5}{6} \times MV_i \right) \quad (4.1)$$

Em que,

R_i = rendimento do carvão i (%);

MV_i = matérias voláteis do carvão i (%).

O cálculo da massa de cada carvão que compõe a mistura coqueificável é dado pela equação 4.2:

$$m_i = \frac{\%mista_i}{R_i} \times 1000 \quad (4.2)$$

Em que,

m_i = massa do carvão i na mistura coqueificável;

$\%mista_i$ = percentual do carvão i na mistura coqueificável;

O cálculo do percentual de enxofre do coque pode ser realizado por meio da utilização do conceito de partição de enxofre, o qual é a relação entre a massa de enxofre no coque e na mistura de carvões, conforme equação 4.3. Para este estudo foi considerada partição de enxofre igual a 82%, de acordo com Blayden *et alii* (1966), citado por Silva (1976).

$$P_s = \frac{WS_{coque}}{\sum (\%S_i \times m_i)} \quad (4.3)$$

Em que,

P_s = partição de enxofre na coqueria;

WS_{coque} = massa de enxofre contida no coque (kg);

mS_i = percentual de enxofre elementar do carvão i (kg).

A composição química dos outros constituintes do coque foi determinada então a partir da equação 4.4:

$$\%nCQ = \sum \frac{\%nCZ_i \times m_i}{100} \quad (4.4)$$

Em que,

$\%nCQ$ = % do óxido n no coque;

$\%nCZ_i$ = % do óxido n na cinza do carvão i;

4.2. Alto-forno

O teor de enxofre do gusa foi determinado a partir de um balanço de massa no alto-forno que é expresso pela equação 4.5:

$$\sum m_{iEntrada} = \sum m_{iSaída} \quad (4.5)$$

Em que,

$\sum m_{iEntrada}$ = somatório das massas do elemento i nas matérias-primas carregadas no alto-forno;

$\sum m_{iSaída}$ = somatório das massas do elemento i nos produtos do alto-forno.

A basicidade binária da escória é definida pela relação 4.6:

$$Bb = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad (4.6)$$

Em que,

Bb = basicidade binária da escória;

%CaO = percentual de óxido de cálcio da escória;

%SiO₂ = percentual de sílica da escória.

A tabela 4.4 evidencia a distribuição dos elementos entre gusa e escória que foi utilizada neste estudo (referência: relatório interno Vale).

Tabela 4.4 - Distribuição dos elementos entre gusa e escória.

Elemento	%Gusa	Distribuição Metalúrgica	
		%Gusa	%Escória
Fe	94,50	99,90	0,10
C	4,50	-	-
Si	0,40	-	-
Mn	-	78,00	22,00
P	-	100,00	0,00

A tabela 4.5 mostra as premissas que foram utilizadas para simulação do alto-forno.

Tabela 4.5 – Premissas utilizadas para simulação do alto-forno

1	Utilização de partição de enxofre entre escória e gusa pré-determinada
2	Teor de carbono do gusa pré-determinado
3	Teor de silício do gusa pré-determinado
4	CaO, MgO e Al ₂ O ₃ incorporados integralmente à escória
5	Fósforo incorporado integralmente ao gusa
6	Basicidade binária da escória pré-determinada = 1,1
7	Fe, Mn e Si distribuídos entre gusa e escória

A tabela 4.6 mostra as premissas econômicas que foram utilizadas neste estudo. O índice “IODEX 62% China” refere-se à cotação do preço de minério de ferro com 62% de ferro no porto de Tianjin, na China. O índice 1% Fe diferencial refere-se ao valor pago por cada 1% de ferro adicional no minério de ferro. A tabela 4.7 mostra o consumo e o percentual na carga dos insumos utilizados no alto-forno (referência: relatório interno Vale).

Tabela 4.6 - Premissas econômicas utilizadas (\$/t).

IODEX 62% China	100,00
1% Fe diferencial	1,80

Tabela 4.7 – Consumo e % dos insumos utilizados no alto-forno.

Alto-forno	Insumo	Consumo (kg/t gusa)	% na carga
Redutores	Coque	350	-
	PCI	150	-
Carga metálica	Sínter	-	70
	Pelota	-	20
	Granulado	-	10
Fundentes	Calcário calcítico	Variável	-
	Dolomita		-
	Quartzo		-

A tabela 4.8 mostra as características químicas dos insumos utilizados no alto-forno. A especificação do coque e do PCI são variáveis, pois são função da química da mistura de carvões. Para este estudo a química do PCI foi considerada igual a do coque.

Tabela 4.8 - Especificação dos insumos utilizados no alto-forno.

Insumo	%Fe	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%S	%CaO	%MgO	%Mn	%P	%ppc
Coque	Variável								
PCI									
Sínter	56,86	5,59	1,28	0,031	10,06	1,87	0,43	0,039	0,00
Pelota	65,90	2,49	0,60	0,003	2,65	0,00	0,05	0,035	0,00
Granulado	66,98	3,15	0,93	0,000	0,09	0,03	0,03	0,055	0,00
Calcário calcítico	0,30	1,30	0,50	0,000	55,37	0,50	0,00	0,000	41,90
Dolomita	0,70	1,70	0,30	0,000	29,70	22,30	0,00	0,000	45,00
Quartzo	0,55	98,19	0,50	0,000	0,15	0,17	0,00	0,000	0,20

O modelo do alto-forno é descrito pelas equações 4.7 a 4.11:

$$\min \sum P_n \times C_n \quad (4.7)$$

Em que,

P_n = preço do insumo n do alto-forno (\$/t);

C_n = consumo do insumo n no alto-forno (t/ t de gusa).

Sujeito à:

$$m_g = 1 \quad (4.8)$$

$$\% Al_2O_{3(escória)} < 12 \quad (4.9)$$

$$\% MgO_{(escória)} = 8 \quad (4.10)$$

$$\left(\frac{\%CaO}{\%SiO_2} \right)_{escória} = 1,1 \quad (4.11)$$

Em que,

m_g = massa de gusa (t);

$\%Al_2O_{3(escória)}$ = percentual máximo de Al_2O_3 da escória;

$\%MgO_{(escória)}$ = percentual de MgO da escória;

$$\left(\frac{\%CaO}{\%SiO_2} \right)_{escória} = \text{basicidade binária da escória.}$$

4.3. Dessulfuração

A tabela 4.9 mostra as condições de referência que foram utilizados para os estudos de dessulfuração com magnésio, escória sintética, carbureto de cálcio e mistura à base de óxido de cálcio.

Tabela 4.9 – Condições de referência para os estudos de dessulfuração

Característica	Valor	Unidade
Enxofre do carvão	0,40	%
Carvão na mistura	20	%
Preço do carvão de referência	120	\$/t
Partição de enxofre no alto-forno	30	[]
Consumo de coque do caso base	350	kg/t de gusa

4.3.1. Dessulfuração com magnésio

Segundo Susaki (2009) o consumo de magnésio na dessulfuração, expresso pela equação 4.12 se distribui na quantidade necessária para manter o equilíbrio com o enxofre final (W_2) e a quantidade consumida na formação do MgS (W_1).

$$W_{mag} = W_1 + W_2 \quad (4.12)$$

A massa W_1 (kg) pode ser expressa pela equação 4.13:

$$W_1 = \frac{m_{gusa} \times (\%S_i - \%S_f) \times M_{Mg}}{R_{Mg} \times M_S} \quad (4.13)$$

Em que,

m_{gusa} = massa de gusa a ser dessulfurada (kg);

$\%S_i$ = percentual de enxofre inicial do gusa;

$\%S_f$ = percentual de enxofre objetivado ao final do tratamento;

M_{Mg} = massa molar do magnésio (24,30 g/mol);

R_{Mg} = rendimento da dessulfuração com magnésio (%);

M_S = massa molar do enxofre (32,06 g/mol).

A massa W_2 (kg) pode ser expressa pela equação 4.14:

$$W_2 = \left(\frac{m_{gusa} \times P_{eq}}{\%S_f} \right) \times \frac{1}{100} \quad (4.14)$$

Em que,

P_{eq} = produto de equilíbrio. Na prática industrial segundo Susaki (2009) este valor é considerado igual a $1,5 \times 10^{-4}$.

Para realizar o estudo de dessulfuração com magnésio, foram consideradas as condições de referência mostradas na tabela 4.10. A partir destes valores de referência foram estimados os valores em uso dos carvões considerando teores de enxofre de 0,60%; 0,80%; 1,00% e 1,20%. Para cada um destes valores de enxofre também foram avaliadas as configurações mostradas na tabela 4.11, com o objetivo de compreender

como variáveis operacionais e de preço afetam o impacto do teor de enxofre dos carvões no seu valor em uso, considerando dessulfuração com magnésio.

Tabela 4.10 – Condições de referência – dessulfuração com magnésio

Característica	Valor	Unidade
Preço dessulfurante	4500	\$/t
Rendimento de dessulfuração	85	%
Enxofre objetivado no aço	0,0150	%

Tabela 4.11 – Variáveis testadas na simulações de dessulfuração com magnésio.

Variável	Referência	Valor avaliado 1	Valor avaliado 2
%Carvão na mistura	20	10	-
Preço da mistura de carvões (\$/t)	120	200	-
Partição de enxofre no alto-forno	30	60	-
Preço dessulfurante (\$/t)	4500	3000	6000
Rendimento dessulfuração (%)	85	75	95

4.3.2. Dessulfuração do metal por meio da escória

A partição de enxofre (L_S) de uma dada escória pode ser estimada em função de sua composição química. De acordo com Sosinsky (1986) a capacidade de sulfeto de uma dada escória é correlacionada com sua basicidade ótica, conforme equação 4.15:

$$\log(C_S) = \frac{22690 - 54640 \times \Lambda_{th}}{T} + 43,6 \times \Lambda_{th} - 25,2 \quad (4.15)$$

Em que,

Λ_{th} = basicidade ótica teórica.

T = temperatura (K)

A basicidade ótica teórica pode ser estimada por meio de uma correlação semi-empírica proposta por Duffy & Ingram e citada por Susaki (2009):

$$\Lambda_{th} = \frac{1}{1,36 \times (X_i - 0,26)} \quad (4.16)$$

Em que,

X_i = eletronegatividade de Pauling.

Considerando uma mistura de óxidos, a qual é o caso das escórias siderúrgicas, aplica-se a seguinte equação:

$$\Lambda_{th} = \sum \Lambda_{th_i} \times x_i \quad (4.17)$$

Em que,

x_i = fração catiônica equivalente.

A tabela 4.12 apresenta os valores de basicidade ótica teórica de óxidos de acordo com Nakamura (1986) citado por Susaki (2009).

Tabela 4.12 - Basicidade ótica teórica de óxidos de acordo com Nakamura (1986) citado por Susaki (2009).

Óxido	Na ₂ O	CaO	MgO	MnO	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaF ₂
Λ_{th}	1,11	1,00	0,92	0,95	0,94	0,66	0,47	0,38	0,55

Supondo a massa de um quilo de uma escória sintética com a seguinte composição: %CaO=65; %Al₂O₃=20; %SiO₂=10; %CaF₂=5, tem-se que:

$$x_{CaO} = \frac{NCaO}{NCaO + 3NAl_2O_3 + 2NSiO_2 + NCaF_2} \quad (4.18)$$

$$x_{Al_2O_3} = \frac{NAl_2O_3}{NCaO + 3NAl_2O_3 + 2NSiO_2 + NCaF_2} \quad (4.19)$$

$$x_{SiO_2} = \frac{NSiO_2}{NCaO + 3NAl_2O_3 + 2NSiO_2 + NCaF_2} \quad (4.20)$$

$$x_{CaF_2} = \frac{NCaF_2}{NCaO + 3NAl_2O_3 + 2NSiO_2 + NCaF_2} \quad (4.21)$$

Nas quais, N= fração molar do óxido na escória sintética.

A tabela 4.13 mostra os resultados de fração molar (N) e fração catiônica equivalente (X) para os óxidos que compõem a escória sintética mencionada anteriormente.

Tabela 4.13 - Fração molar e fração catiônica equivalente de uma dada escória dessulfurante.

Escória Dessulfurante	%	M - Massa molar (g/mol)	n (número de mols)	N (fração molar)	Xi (fração catiônica equivalente)	Λ_{th}
%CaO	65	56,08	11,59	73,10	0,54	1,00
%Al ₂ O ₃	20	101,96	1,96	12,37	0,27	0,66
%SiO ₂	10	60,09	1,66	10,50	0,16	0,47
%CaF ₂	5	78,07	0,64	4,04	0,03	0,55
Total	100	-	15,86	100,00	1,00	-

A partir destas informações e da equação 4.12 é possível determinar a basicidade ótica dessa escória sintética:

$$\Lambda_{th} = \sum \Lambda_{th_i} \times x_i = (1,00 \times 0,54) + (0,66 \times 0,27) + (0,47 \times 0,16) + (0,55 \times 0,03) = 0,814$$

Substituindo este valor na equação 4.22, considerando uma temperatura do gusa de 1350°C, tem-se:

$$\log(C_s) = -3,1325 \quad (4.22)$$

$$C_s = 7,37 \times 10^{-4} \quad (4.23)$$

Para determinar a partição de enxofre da escória sintética a partir da equação 3.22 além da capacidade de sulfeto é necessário determinar: K_o , K_s e f_s . Os valores de K_o e K_s são determinados a partir da relação 4.24:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^o}{RT}\right) \quad (4.24)$$

Em que,

ΔG^o = variação de energia livre padrão da reação (cal/mol)

R = constante universal dos gases (cal/(K.mol))

T = temperatura (K)

Para as reações 3.13 e 3.14, respectivamente tem-se que:

$$\Delta G^o = -27691 - 1,11 \times T \quad (4.25)$$

$$\Delta G^o = -32311 + 5,61 \times T \quad (4.26)$$

Considerando T = 1350°C (1623K):

$$K_s = 1327 \quad (4.27)$$

$$K_o = 9274 \quad (4.28)$$

Substituindo os valores de C_s , K_o , K_s e f_s (conforme calculado no item 3.4.4) na equação 3.22, tem-se, considerando banho com alto grau de desoxidação, ou seja, $\%O=0,0002$ e $f_o=0,9$:

$$L_s = \frac{K_o \times f_s}{\%O \times f_o \times K_s} \times C_s = \frac{9274 \times 3,252}{0,0002 \times 0,9 \times 1327} \times 7,37 \times 10^{-4} = 93$$

A partir de um balanço de massa expresso pela equação 4.29 é possível determinar o consumo específico de dessulfurante para dessulfurar uma determinada quantidade de ferro gusa a partir de um teor inicial de enxofre até um teor objetivado de enxofre.

$$m_{S_{GL}} = m_{S_{ESC}} + m_{S_{GL-DES}} \quad (4.29)$$

Em que,

$m_{S_{GL}}$ = massa de enxofre do gusa líquido;

$m_{S_{ESC}}$ = massa de enxofre da escória;

$m_{S_{GL-DES}}$ = massa de enxofre do gusa líquido dessulfurado.

Desmembrando, tem-se:

$$m_{GL} \times \% S_{GL} = (m_{ESC} \times \% S_{ESC}) + (m_{GL-DES} \times \% S_{GL-DES}) \quad (4.30)$$

Dividindo os dois lados da equação 4.31 por $\% S_{GL-DES}$ tem-se que:

$$\frac{m_{GL} \times \% S_{GL}}{\% S_{GL-DES}} = (m_{ESC} \times L_S) + m_{GL-DES} \quad (4.31)$$

Rearranjando os termos tem-se finalmente que:

$$m_{ESC} = \left(\frac{m_{GL} \times \% S_{GL}}{\% S_{GL-DES}} - m_{GL-DES} \right) \times \frac{1}{L_S} \quad (4.32)$$

Para realizar o estudo de dessulfuração com escória sintética foram consideradas as condições de referência mostradas na tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Condições de referência – dessulfuração do metal por meio da escória

Característica	Valor	Unidade
Preço da escória sintética	50	\$/t
Rendimento de dessulfuração	80	%
Enxofre objetivado no aço	0,0150	%
Temperatura do gusa líquido	1350	°C
CaO da escória sintética	65	%
Al ₂ O ₃ da escória sintética	20	%
SiO ₂ da escória sintética	10	%

A partir destes valores de referência foram estimados os valores em uso dos carvões considerando teores de enxofre de 0,60%; 0,80%; 1,00% e 1,20%. Para cada um destes valores de enxofre também foram avaliadas as configurações mostradas na tabela 4.15, com o objetivo de compreender como variáveis operacionais e de preço afetam o impacto do teor de enxofre dos carvões no seu valor em uso, considerando dessulfuração com escória sintética.

Tabela 4.15 - Variáveis testadas na simulações de dessulfuração metal por meio da escória.

Variável	Referência	Valor avaliado
Preço da escória sintética (\$/t)	50	100
Rendimento dessulfuração (%)	80	70
%S objetivado	0,0150	0,0075
Temperatura do gusa líquido (°C)	1350	1300

4.3.3. Dessulfuração com carbureto de cálcio

O consumo de carbureto de cálcio foi estimado por meio de regressões das curvas propostas por Koros *et alii* (1977), citado por Phelke (1985) conforme mostrado na figura 4.1.

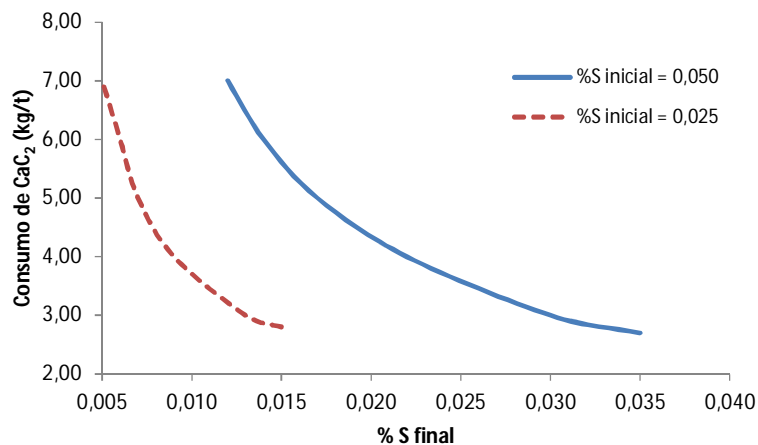


Figura 4.1 - Consumo de carbureto de cálcio para diferentes teores de enxofre iniciais, segundo Koros *et alii* (1977), citado por Phelke (1985).

As regressões das curvas mostradas na figura 3.17 são dadas pelas equações 4.33 e 4.34:

$$C_{CaC_2} = 0,1322 \times \%S_f^{-0,894} \quad (\%S \text{ inicial} = 0,050) \quad (4.33)$$

$$C_{CaC_2} = 0,0761 \times \%S_f^{-0,849} \quad (\%S \text{ inicial} = 0,025) \quad (4.34)$$

Para realizar o estudo de dessulfuração com carbureto de cálcio foram consideradas as condições de referência mostradas na tabela 4.16.

Tabela 4.16 - Condições de referência – dessulfuração com carbureto de cálcio

Característica	Valor	Unidade
Preço dessulfurante	50	\$/t
Rendimento de dessulfuração	80	%
Enxofre objetivado no aço	0,0150	%

A partir destes valores de referência foram estimados os valores em uso dos carvões considerando teores de enxofre no carvão de 0,60% e 0,90%, correspondentes a teores de enxofre iniciais no gusa de 0,050% e 0,025%, respectivamente. Para cada um destes valores de enxofre também foram avaliadas as configurações mostradas na tabela 4.17, com o objetivo de compreender como variáveis operacionais e de preço afetam o

impacto do teor de enxofre dos carvões no seu valor em uso, considerando dessulfuração com carbureto de cálcio.

Tabela 4.17 - Variáveis testadas na simulações de dessulfuração com carbureto de cálcio.

Variável	Referência	Valor avaliado
Preço carbureto de cálcio (\$/t)	50	75
Rendimento dessulfuração (%)	80	70

4.3.4. Dessulfuração com mistura à base de cálcio

A tabela 4.18 apresenta o consumo específico para redução do teor de enxofre de 0,050% para 0,005 a 0,006%, considerando diversas misturas dessulfurantes (Finardi,1989).

Tabela 4.18 - Consumo específico de dessulfurantes para redução do teor de enxofre de 0,050% para 0,005 a 0,006%, segundo Finardi (1989).

Mistura Dessulfurante	Consumo específico de dessulfurante (g/t gusa/0,010%S)
50% CaO + 35% CaCO ₃ + 5% Al + 5% Al ₂ O ₃ + 5% Coque	2,80
60% CaC ₂ + 32% CaCO ₃ + 8% Coque	1,65
55% CaO + 35% CaCO ₃ + 2% CaF ₂ + 8% Coque	1,65
25% MgO + 70% CaO + 5% CaF ₂	0,65
15% MgO + 80% CaC ₂ + 5% CaF ₂	0,55

Para realizar o estudo de dessulfuração com mistura à base de cálcio foram consideradas as condições de referência mostradas na tabela 4.19.

Tabela 4.19 - Condições de referência – dessulfuração com mistura à base de cálcio

Característica	Valor	Unidade
Preço dessulfurante	50	\$/t
Rendimento de dessulfuração	80	%
Mistura considerada: 55% CaO + 35% CaCO ₃ + 2% CaF ₂ + 8% Coque		

A partir destes valores de referência foram estimados os valores em uso dos carvões considerando teores de enxofre de 0,60%; 0,80%; 1,00% e 1,20%. Para cada um destes valores de enxofre também foram avaliadas as configurações mostradas na tabela 4.20, com o objetivo de compreender como variáveis operacionais e de preço afetam o impacto do teor de enxofre dos carvões no seu valor em uso, considerando dessulfuração com magnésio.

Tabela 4.20 - Variáveis testadas na simulações de dessulfuração com mistura à base de cálcio.

Variável	Referência	Valor avaliado
Preço dessulfurante (\$/t)	50	100
Rendimento dessulfuração (%)	80	60

4.4. Estimativa do valor em uso dos carvões

Para a realização de estimativas do impacto do teor de enxofre dos carvões metalúrgicos no seu valor em uso foi considerada a mistura de carvões mostrada na tabela 4.1. A partir desta mistura foram feitas substituições de um carvão, denominado carvão referência, pelos carvões os quais se deseja avaliar o valor em uso. O carvão utilizado como referência para as análises é o carvão C, referenciado na tabela 4.1. Para esta dissertação a principal distinção entre os carvões referência e os carvões de substituição é o percentual de enxofre elementar.

Por meio de balanços de massa e utilização de correlações da literatura das etapas de coqueria e alto-forno e dos processos de dessulfuração, foram estimados para cada processo o preço de gusa dessulfurada do caso referência e o preço de gusa dessulfurada dos casos avaliados. O valor em uso do carvão é então definido como sendo aquele preço de carvão no qual a diferença entre o preço de gusa dessulfurada do caso referência e o preço de gusa dessulfurada dos casos avaliados é zero. A equação proposta neste estudo para determinação do valor em uso dos carvões é a representada pela equação 4.35:

$$VIU = P_{CR} + \frac{\Delta CG}{m_{CQ} \times m_{CAR}} \quad (4.35)$$

Em que,

VIU = valor em uso do carvão (\$/t de carvão);

P_{CR} = preço do carvão de referência (\$/t de carvão);

ΔCG = variação de custo de gusa dessulfurada, ou seja, (Custo de gusa dessulfurada referência – Custo de gusa dessulfurada avaliada), em \$/t de gusa;

m_{CQ} = massa de coque carregada no alto-forno (t de coque/t de gusa);

m_{CAR} = massa de carvão carregada na coqueria (t de carvão/t de coque).

A figura 4.2 mostra esquematicamente o conceito de valor em uso. É possível verificar que a redução do percentual de enxofre do carvão tem como consequência a redução do custo de gusa dessulfurada e o aumento do valor em uso do carvão.

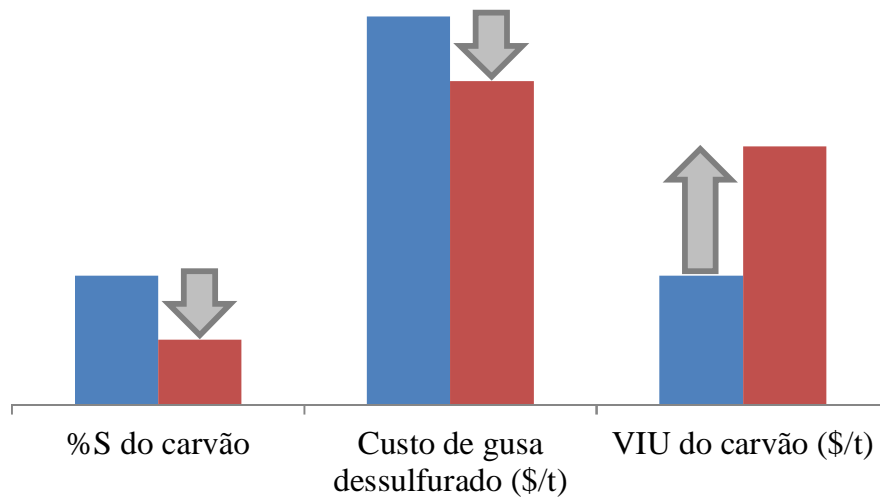


Figura 4.2 – Influência do percentual de enxofre do carvão no seu valor em uso

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Dessulfuração com magnésio

A figura 5.1 mostra os resultados do valor em uso do carvão em função de seu teor de enxofre, considerando dessulfuração com magnésio. A regressão linear obtida dos dados plotados foi:

$$\text{VIU do carvão (\$/t)} = -7,07 \%S \text{ do carvão} + 122,83 \quad (5.1)$$

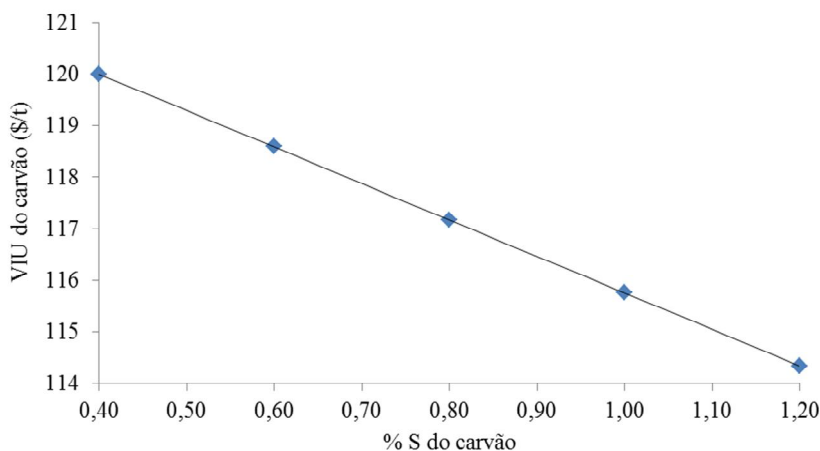


Figura 5.1 - VIU do carvão – Dessulfuração com magnésio, condições de referência.

Os resultados evidenciaram que na dessulfuração com magnésio, para cada 0,10% de enxofre adicional o valor em uso do carvão tem uma redução correspondente de 0,71 \$/t, valor menor que os valores divulgados por agência de avaliação de preços. Neste caso considerando o preço do carvão baixo volátil (*asia-pacific coking coal*) igual a 120 \$/t, a penalidade divulgada pela agência para cada 0,10% de enxofre adicional é de 1,20 \$/t. Se for considerado o carvão americano baixo volátil (*atlantic coking coal*), a penalidade divulgada pela agência para cada 0,10% de enxofre adicional é de 0,90 \$/t para carvões com teores de enxofre entre 0,70% e 1,05% e 1,20 \$/t para carvões com teor de enxofre entre 1,06% e 1,25%. A figura 5.2 mostra os resultados do valor em uso

do carvão em função de seu teor de enxofre, considerando 10% de carvão na mistura. A regressão linear obtida dos dados plotados foi:

$$\text{VIU do carvão (\$/t)} = -7,09 \%S \text{ do carvão} + 122,84 \quad (5.2)$$

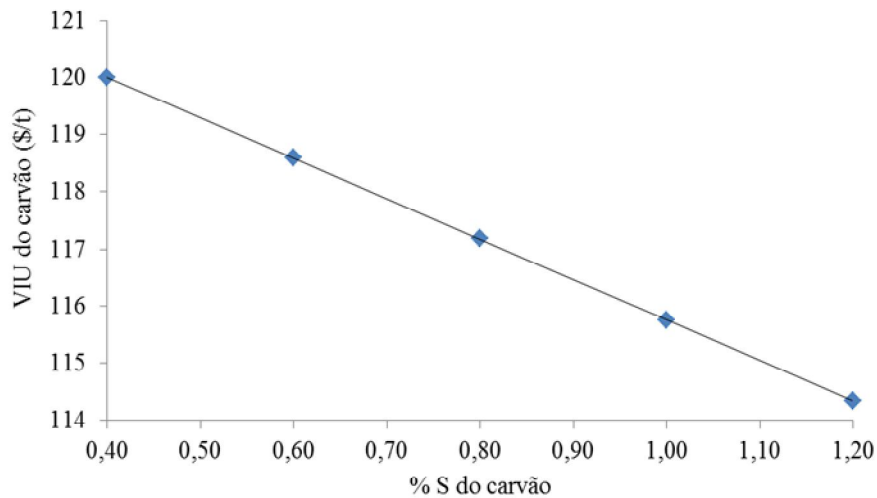


Figura 5.2 - VIU do carvão – Dessulfuração com magnésio, considerando 10% de carvão na mistura.

Neste caso é possível observar que a alteração do % de carvão da mistura de 20% para 10% praticamente não exerce influência sobre a penalidade estimada para cada 0,10% de enxofre adicional no carvão. Isso ocorre porque o custo de gusa dessulfurada varia de maneira aproximadamente linear em função do percentual de carvão da mistura. Assim reduções da participação do carvão na mistura levarão a uma redução do termo de variação de custo de gusa dessulfurada (ΔCG) da equação 4.30. Como o termo relativo à massa de carvão carregada na coqueria (m_{CAR}) também diminui, o valor em uso permanece praticamente constante.

A figura 5.3 mostra os resultados do valor em uso do carvão em função de seu teor de enxofre, considerando 200\$/t o preço do carvão de referência. A regressão linear obtida dos dados plotados foi:

$$\text{VIU do carvão (\$/t)} = -7,29 \%S \text{ do carvão} + 202,92 \quad (5.3)$$

A alteração do preço do carvão de referência de 120 para 200\$/t tem uma pequena influência sobre a penalidade estimada para cada 0,10% de enxofre adicional no carvão, passando de 0,70 para 0,73 \$/t a penalidade. Isso ocorre porque o aumento do preço do carvão de referência reflete-se em aumentos do custo de gusa dessulfurada na mesma proporção para teores baixos e teores altos de enxofre do carvão.

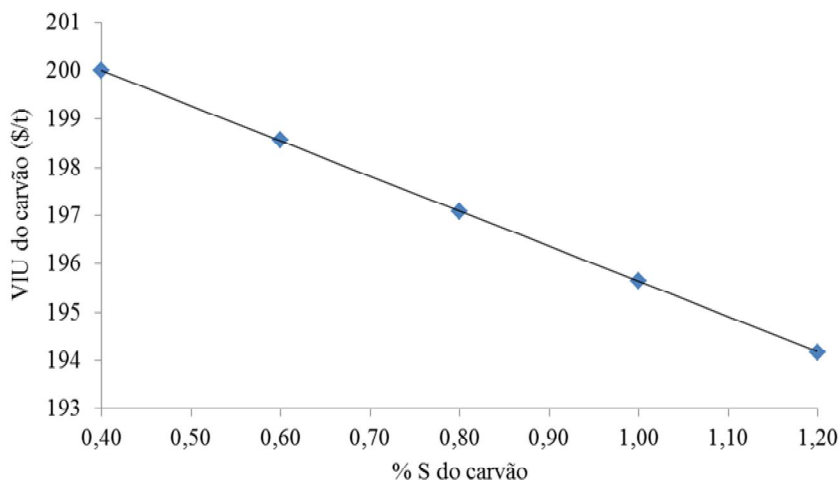


Figura 5.3 - VIU do carvão – Dessulfuração com magnésio, considerando 200\$/t o preço do carvão de referência.

A figura 5.4 mostra os resultados do valor em uso do carvão em função de seu teor de enxofre, considerando partição de enxofre no alto-forno igual a 60. A regressão linear obtida dos dados plotados foi:

$$\text{VIU do carvão (\$/t)} = -4,05 \%S \text{ do carvão} + 121,62 \quad (5.4)$$

A alteração da partição de enxofre no alto-forno de 30 para 60 reduz de maneira significativa a penalidade correspondente a 0,10% de enxofre adicional no carvão. O valor inicial era 0,70 e passa a ser 0,41 \$/t. A penalidade é reduzida de maneira significativa porque o aumento da partição de enxofre no alto-forno significa maior eficiência de retirada de enxofre pela escória do alto-forno e conseqüentemente menores teores de enxofre no gusa. Desta maneira os custos de dessulfuração externos ao alto-forno e a penalidade para 0,10% adicional no carvão são reduzidos.

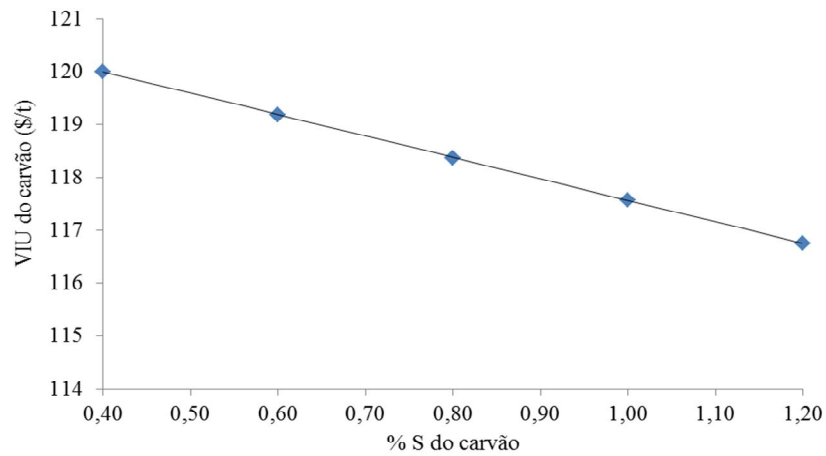


Figura 5.4 - VIU do carvão – Dessulfuração com magnésio, considerando partição de enxofre no alto-forno igual a 60.

A figura 5.5 mostra os resultados do valor em uso do carvão em função de seu teor de enxofre, para preços de dessulfurante iguais a 3000 e 6000 \$/t. As regressões lineares obtidas dos dados plotados foram:

$$\text{VIU do carvão (\$/t)} = -5,57 \%S \text{ do carvão} + 122,23 \quad (3000 \text{ \$/t}) \quad (5.5)$$

$$\text{VIU do carvão (\$/t)} = -8,54 \%S \text{ do carvão} + 123,41 \quad (6000 \text{ \$/t}) \quad (5.6)$$

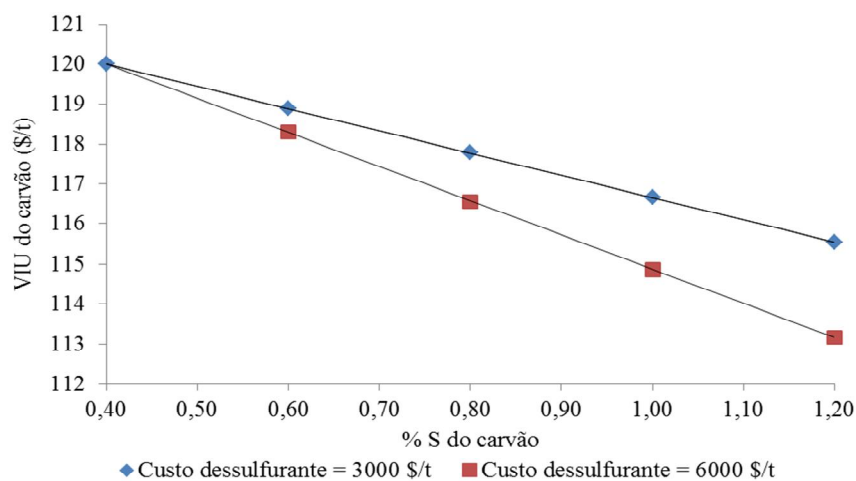


Figura 5.5 - VIU do carvão – Dessulfuração com magnésio, para preços de dessulfurante iguais a 3000 e 6000 \$/t.

A redução ou aumento do preço do dessulfurante de 4500 \$/t para 3000 e 6000 \$/t impacta de maneira significativa a penalidade por cada 0,10% de enxofre adicional no carvão. Os valores ficam entre 0,56 e 0,85 \$/t, para dessulfurante a 3000 e 6000 \$/t, respectivamente. Isso ocorre porque o custo de dessulfurante tem influência direta no custo do gusa dessulfurado e conseqüentemente nos valores de penalidade por enxofre adicional.

A figura 5.6 mostra os resultados do valor em uso do carvão em função de seu teor de enxofre, considerando rendimentos de dessulfuração iguais a 75 e 95%. As regressões lineares obtidas dos dados plotados foram:

$$\text{VIU do carvão (\$/t)} = -7,64\%S \text{ do carvão} + 123,03 \quad (75\%) \quad (5.7)$$

$$\text{VIU do carvão (\$/t)} = -6,60 \%S \text{ do carvão} + 122,65 \quad (95\%) \quad (5.8)$$

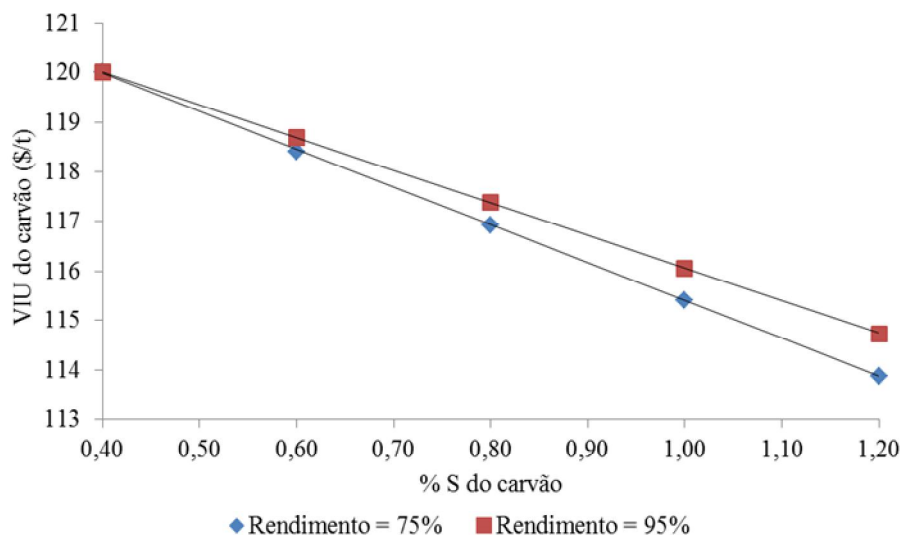


Figura 5.6 - VIU do carvão – Dessulfuração com magnésio, considerando rendimentos de dessulfuração iguais a 75 e 95%.

A redução ou aumento do preço do rendimento de dessulfuração de 85% para 75% e 95% tem um pequeno impacto sobre a penalidade por cada 0,10% de enxofre adicional no carvão. Os valores ficam entre 0,66 e 0,76 \$/t, para rendimento de dessulfuração de 95% e 75%, respectivamente. Alterações do rendimento de dessulfuração implicam

em redução ou aumento do consumo de magnésio para dessulfuração, influenciando assim na penalidade por enxofre adicional.

A tabela 5.1 mostra os resultados de penalidade estimada para cada 0,10% de enxofre adicional no carvão, com relação a 0,40% que é o percentual de enxofre de referência, na dessulfuração com magnésio.

A figura 5.7 é a representação gráfica das penalidades estimadas para cada 0,10% de enxofre adicional. A linha preenchida representa a penalidade estimada por agência de avaliação de preços.

Pode-se observar que de um total de 8 simulações realizadas, considerando dessulfuração com magnésio, cinco apresentaram resultados de penalidade estimada para 0,10% de enxofre adicional entre 0,60 e 0,80 \$/t. Todas as simulações apresentaram resultados de penalidade estimada inferiores ao valor de penalidade estimado por agência de avaliação de preços.

De maneira geral, os valores de penalidade ficaram entre 0,41 \$/t e 0,85 \$/t. O menor valor foi obtido na simulação considerando a partição de enxofre no alto-forno igual a 60 e o maior valor com premissa de 6000 \$/t o preço de dessulfurante.

Tabela 5.1 - Simulações realizadas na dessulfuração com magnésio e penalidade estimada para 0,10% de S adicional.

Número	Simulação	Condição de referência	Penalidade estimada para 0,10% de enxofre adicional
1	Caso base (condições de referência)	-	0,71
2	% carvão na mistura = 10	20%	0,71
3	Preço da mistura = 200 \$/t	120 \$/t	0,73
4	Partição de enxofre no AF = 60	30	0,41
5	Preço dessulfurante = 3000 \$/t	4500 \$/t	0,56
6	Preço dessulfurante = 6000 \$/t	4500 \$/t	0,85
7	Rendimento = 75%	85 %	0,76
8	Rendimento = 95%	85 %	0,66

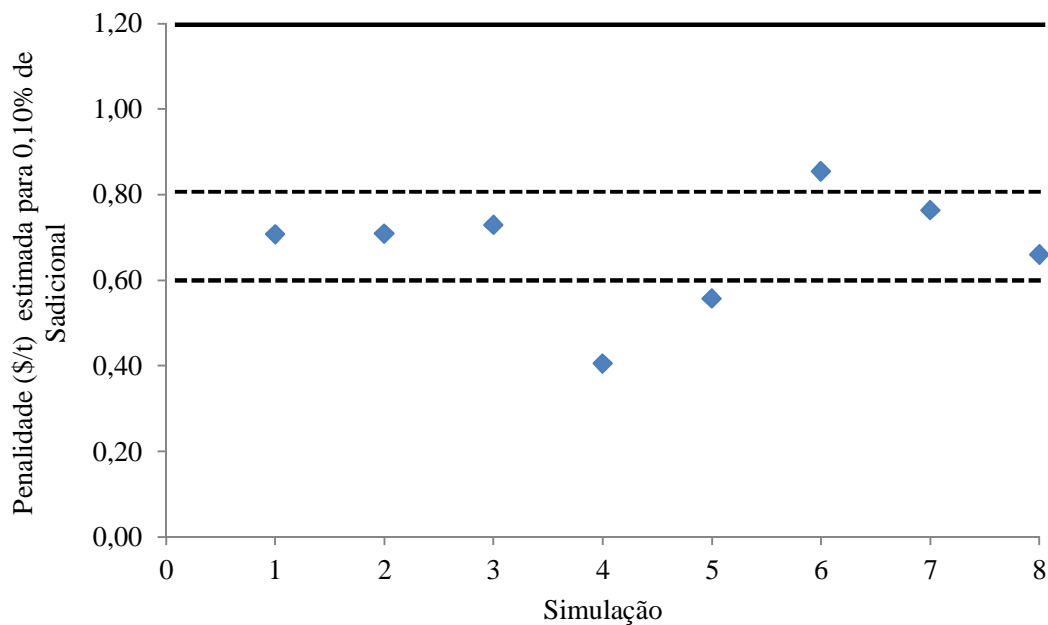


Figura 5.7 - Penalidade (\$/t) estimada para 0,10% de enxofre adicional na dessulfuração com magnésio.

5.2. Dessulfuração do metal por meio da escória

A figura 5.8 mostra os resultados do valor em uso do carvão em função de seu teor de enxofre, considerando dessulfuração do metal por meio da escória. A regressão linear obtida dos dados plotados foi:

$$\text{VIU do carvão (\$/t)} = -6,60 \%S \text{ do carvão} + 122,64 \quad (5.9)$$

Os resultados evidenciaram que na dessulfuração com escória sintética para cada 0,10% de enxofre adicional o valor em uso do carvão tem uma redução correspondente de 0,66 \$/t, valor também menor que os valores divulgados por agência de avaliação de preços. Neste caso considerando o preço do carvão baixo volátil (*asia-pacific coking coal*) igual a 120 \$/t, a penalidade divulgada pela agência para cada 0,10% de enxofre adicional é de 1,20 \$/t. Se for considerado o carvão americano baixo volátil (*atlantic coking coal*), a penalidade divulgada pela agência para cada 0,10% de enxofre adicional é de 0,90 \$/t

para carvões com teores de enxofre entre 0,70% e 1,05% e 1,20 \$/t para carvões com teor de enxofre entre 1,06% e 1,25%.

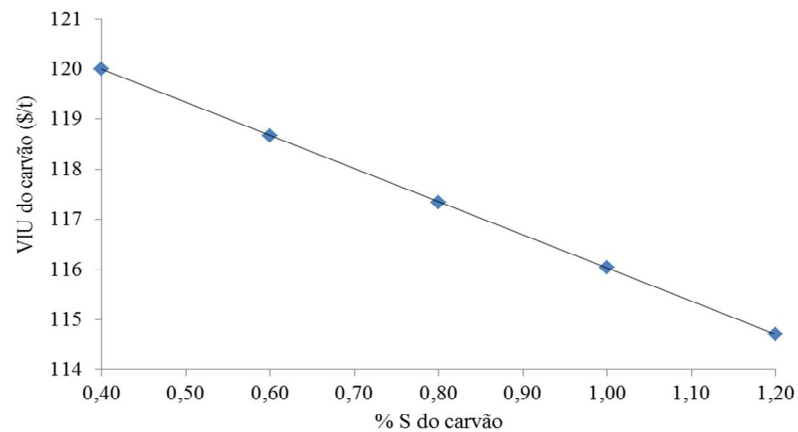


Figura 5.8 - VIU do carvão – Dessulfuração do metal por meio da escória, condições de referência.

A figura 5.9 mostra os resultados do valor em uso do carvão em função de seu teor de enxofre, considerando o preço da escória sintética igual a 100 \$/t. A regressão linear obtida dos dados plotados foi:

$$\text{VIU do carvão (\$/t)} = -11,01 \%S \text{ do carvão} + 124,40 \quad (5.10)$$

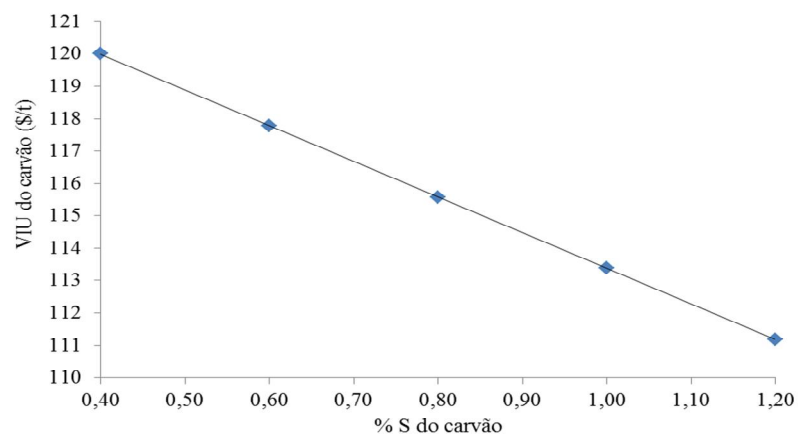


Figura 5.9 - VIU do carvão – Dessulfuração do metal por meio da escória, para preço da escória sintética igual a 100 \$/t.

O aumento do preço da escória sintética de 50 para 100 \$/t aumenta de maneira significativa a penalidade correspondente a 0,10% de enxofre adicional no carvão. O valor inicial de 0,66 passa a ser 1,10 \$/t. Conforme verificado na dessulfuração com magnésio, isso ocorre porque o custo de dessulfurante tem influência direta no custo do gusa dessulfurado e conseqüentemente nos valores de penalidade por enxofre adicional.

A figura 5.10 mostra os resultados do valor em uso do carvão em função de seu teor de enxofre, considerando o rendimento da dessulfuração igual à 70%. A regressão linear obtida dos dados plotados foi:

$$\text{VIU do carvão (\$/t)} = -7,24 \%S \text{ do carvão} + 122,89 \quad (5.11)$$

A alteração do rendimento de dessulfuração tem uma pequena influência sobre a penalidade estimada para cada 0,10% de enxofre adicional no carvão, passando de 0,66 para 0,72 \$/t a penalidade. Conforme visto na dessulfuração com magnésio, alterações do rendimento de dessulfuração implicam em redução ou aumento do consumo de escória sintética para dessulfuração, influenciando assim na penalidade por enxofre adicional.

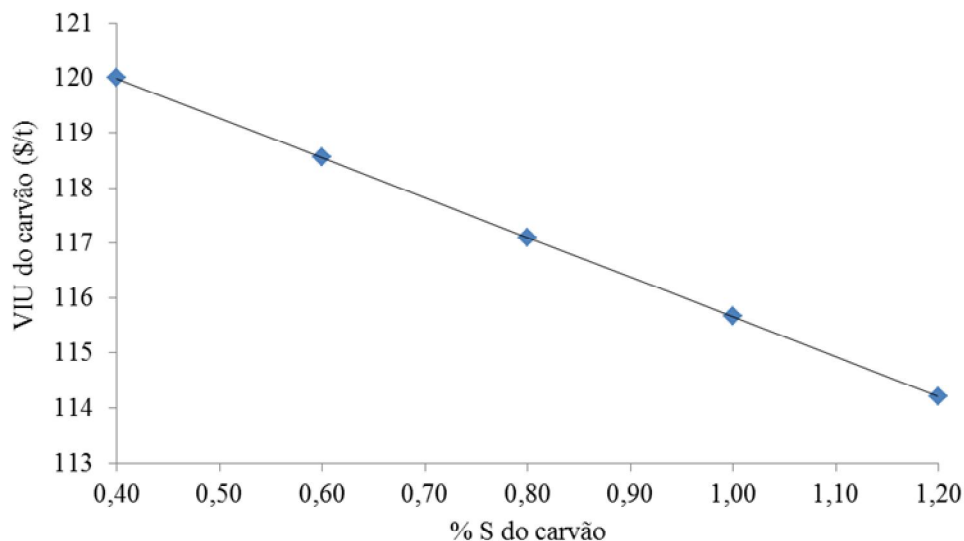


Figura 5.10 - VIU do carvão – Dessulfuração do metal por meio da escória, considerando rendimento da dessulfuração igual a 70%.

A figura 5.11 mostra os resultados do valor em uso do carvão em função de seu teor de enxofre, considerando teor objetivado de enxofre no aço igual a 0,0075%. A regressão linear obtida dos dados plotados foi:

$$\text{VIU do carvão (\$/t)} = -11,01 \%S \text{ do carvão} + 124,40 \quad (5.12)$$

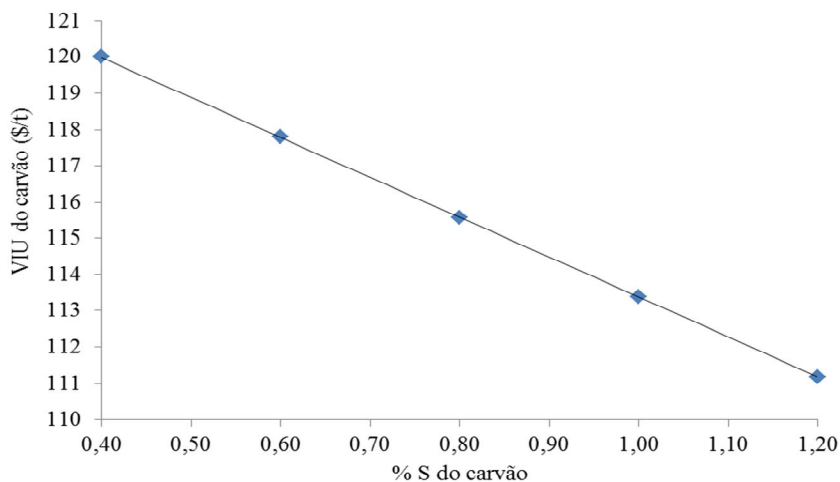


Figura 5.11 - VIU do carvão – Dessulfuração do metal por meio da escória, considerando teor objetivado de enxofre no aço igual a 0,0075%.

A redução do teor de enxofre objetivado ao final do tratamento de 0,0150% para 0,0075% aumenta de maneira significativa a penalidade correspondente a 0,10% de enxofre adicional no carvão. O valor inicial de 0,66 passa a ser 1,10 \$/t. A obtenção de baixos teores de enxofre no aço implica em aumento do consumo de escória sintética e conseqüentemente na penalidade por enxofre adicional. Além disso, é possível observar que a duplicação do preço da escória sintética ou redução à metade do teor de enxofre objetivado tem efeitos equivalentes sobre a penalidade do enxofre.

A figura 5.12 mostra os resultados do valor em uso do carvão em função de seu teor de enxofre, considerando temperatura do gusa líquido igual a 1300°C. A regressão linear obtida dos dados plotados foi:

$$\text{VIU do carvão (\$/t)} = -14,52 \%S \text{ do carvão} + 125,08 \quad (5.13)$$

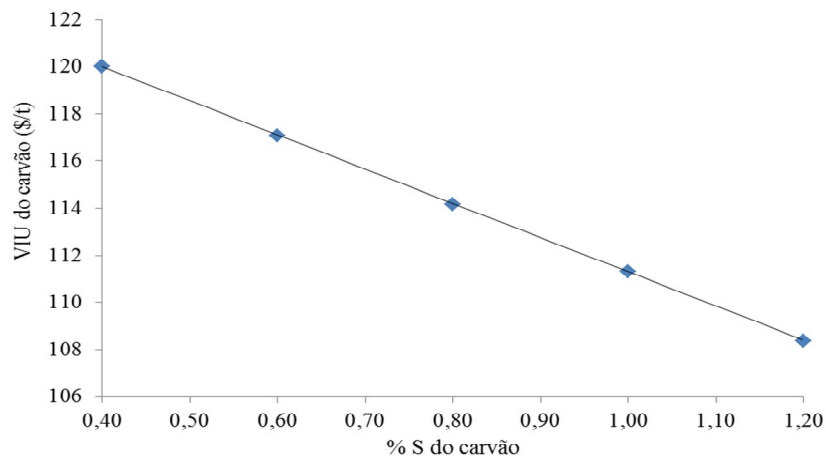


Figura 5.12 - VIU do carvão – Dessulfuração do metal por meio da escória, considerando temperatura do gusa líquido igual a 1300°C.

A diminuição da temperatura do gusa líquido de 1350°C para 1300°C impacta de maneira significativa a penalidade correspondente a 0,10% de enxofre adicional no carvão. O valor inicial era 0,66 e passa a ser 1,45 \$/t. Isso ocorre porque a reação de dessulfuração é endotérmica ($\Delta H^{\circ} > 0$), portanto esta reação é desfavorecida termodinamicamente com a redução da temperatura. A tabela 5.2 exhibe os resultados de penalidade estimada para cada 0,10% de enxofre adicional no carvão, com relação a 0,40% que é o percentual de enxofre de referência, considerando dessulfuração com escória sintética.

Tabela 5.2 - Simulações realizadas na dessulfuração com escória sintética e penalidade estimada para 0,10% de S adicional.

Número	Simulação	Condição de referência	Penalidade estimada para 0,10% de enxofre adicional
1	Caso base (condições de referência)	-	0,66
2	Preço escória sintética = 100 \$/t	50 \$/t	1,10
3	Rendimento = 70%	80%	0,72
4	%S aço = 0,0075%	0,0150%	1,10
5	Temperatura do gusa líquido = 1300°C	1300°C	1,45

A figura 5.13 é a representação gráfica das penalidades estimadas para cada 0,10% de enxofre adicional. A linha preenchida representa a penalidade estimada por agência de avaliação de preços.

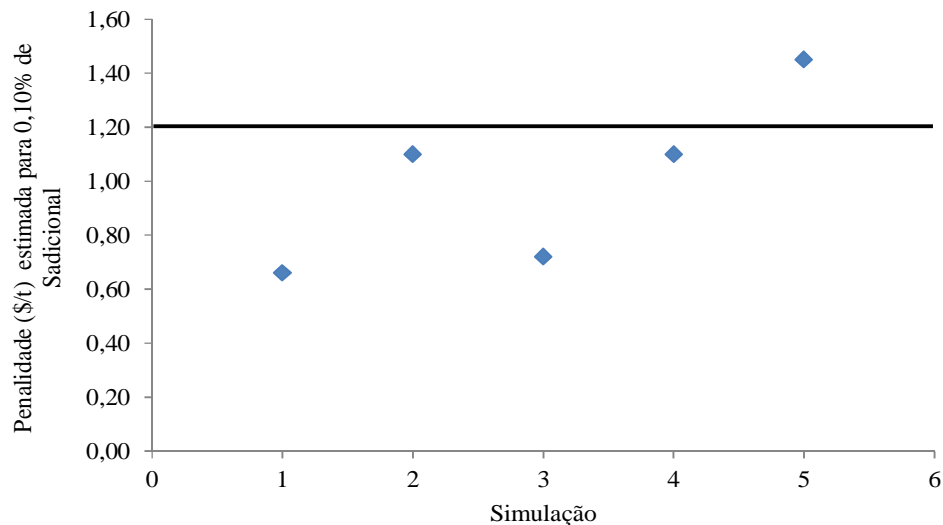


Figura 5.13 - Penalidade (\$/t) estimada para 0,10% de enxofre adicional na dessulfuração com escória sintética.

Pode-se observar que considerando dessulfuração com escória sintética, existe uma variação pronunciada na penalidade estimada para cada 0,10% de enxofre adicional, com os valores ficando entre 0,66 e 1,45 \$/t. A condição que exerceu maior influência sobre a penalidade do enxofre foi a temperatura do gusa.

5.3. Dessulfuração com carbureto de cálcio

A figura 5.14 mostra os resultados do valor em uso do carvão em função do teor de enxofre objetivado no aço e do teor de enxofre do carvão, considerando preço do carbureto de cálcio igual a 50 \$/t. As regressões logarítmicas obtida dos dados plotados para %S do carvão 0,60 e 0,90, respectivamente foram:

$$\text{VIU do carvão (\$/t)} = 1,23 \ln(\%S \text{ aço}) + 124,77 \quad (5.14)$$

$$\text{VIU do carvão } (\$/t) = 2,46 \ln(\%S \text{ aço}) + 127,66 \quad (5.16)$$

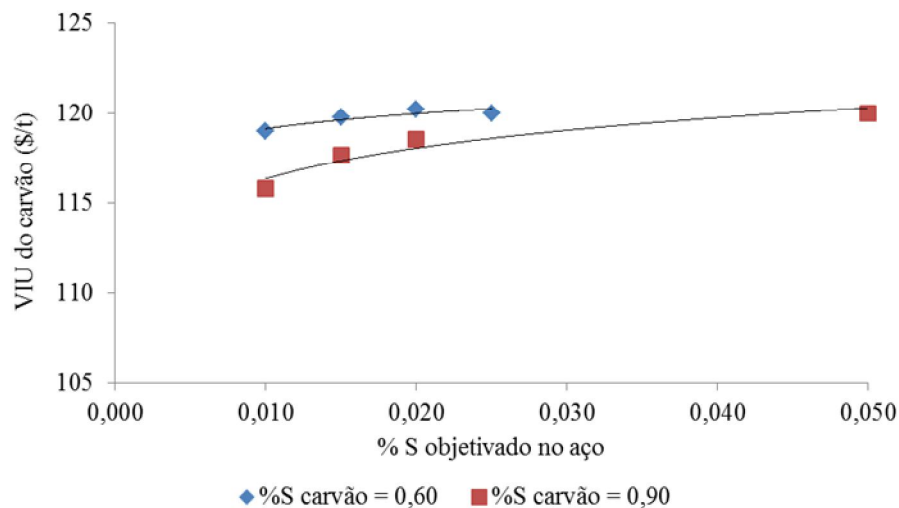


Figura 5.14 - VIU do carvão – Dessulfuração do metal com carbureto de cálcio, considerando preço do carbureto de cálcio igual à 50 \$/t.

Utilizando as regressões é possível verificar, por exemplo, que considerando um percentual de enxofre objetivado no aço igual à 0,015%, existe uma redução no valor em uso do carvão de 2,27 \$/t quando o teor de enxofre do carvão aumenta de 0,60% para 0,90%. Este fato decorre da maior utilização de agente dessulfurante para atingir o teor objetivado no aço.

A figura 5.15 mostra os resultados do valor em uso do carvão em função do teor de enxofre objetivado no aço e do teor de enxofre do carvão, considerando preço do carbureto de cálcio igual a 75 \$/t. As regressões logarítmicas obtida dos dados plotados para %S do carvão 0,60 e 0,90, respectivamente foram:

$$\text{VIU do carvão } (\$/t) = 2,61 \ln(\%S \text{ aço}) + 129,66 \quad (5.15)$$

$$\text{VIU do carvão } (\$/t) = 4,27 \ln(\%S \text{ aço}) + 133,12 \quad (5.16)$$

Neste caso considerando um percentual de enxofre objetivado no aço igual à 0,015%, existe uma redução no valor em uso do carvão de 3,57 \$/t. A elevação do preço do

carbureto, de 50 \$/t para 75 \$/t tem impacto significativo no valor em uso dos carvões, quando o teor de enxofre do carvão aumenta de 0,60% para 0,90%.

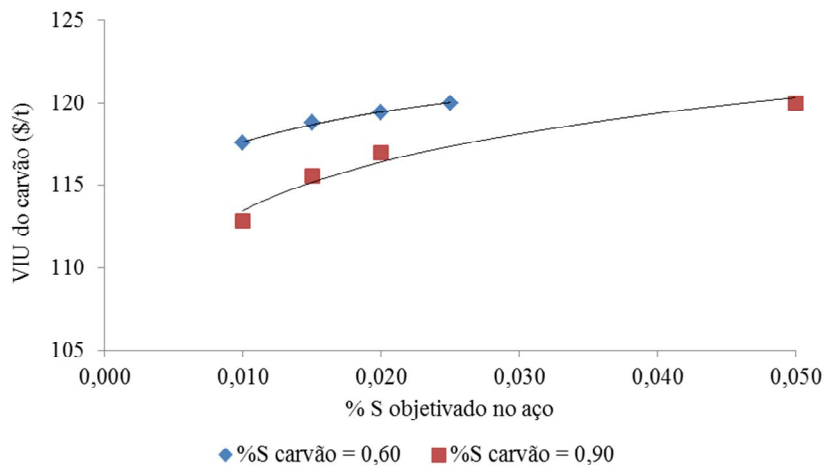


Figura 5.15 - VIU do carvão – Dessulfuração do metal com carbureto de cálcio, considerando preço do carbureto de cálcio igual à 75 \$/t.

A figura 5.16 mostra os resultados do valor em uso do carvão em função do teor de enxofre objetivado no aço e do teor de enxofre do carvão, considerando rendimento de dessulfuração igual a 70%.

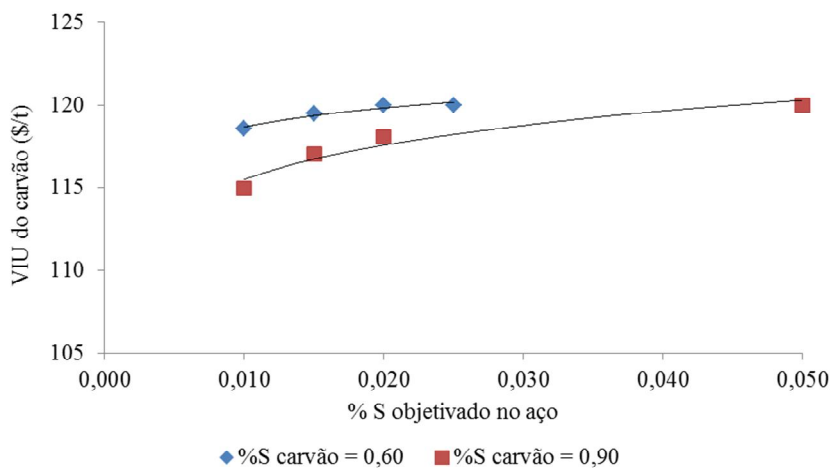


Figura 5.16 - VIU do carvão – Dessulfuração do metal com carbureto de cálcio, considerando rendimento de dessulfuração igual a 70%.

As regressões logarítmicas obtida dos dados plotados para %S do carvão 0,60 e 0,90, respectivamente foram:

$$\text{VIU do carvão (\$/t)} = 1,62 \ln(\%S \text{ aço}) + 126,17 \quad (5.17)$$

$$\text{VIU do carvão (\$/t)} = 2,98 \ln(\%S \text{ aço}) + 129,22 \quad (5.18)$$

Neste caso a redução do rendimento de dessulfuração de 80% para 70% implica em uma redução no valor em uso do carvão de 2,71 \\$/t, quando o teor de enxofre do carvão aumenta de 0,60% para 0,90%, pois um rendimento menor leva a um maior consumo de agente dessulfurante para atingir os mesmos níveis de enxofre objetivado no aço.

A tabela 5.3 apresenta de maneira compilada as regressões logarítmicas obtidas para cada condição avaliada, bem como as penalidades para cada 0,10% de enxofre adicional no carvão e considerando que as equações são do tipo:

$$\text{VIU do carvão} = A \cdot \ln(\%S_{\text{aço}}) + B \quad (5.19)$$

Os resultados evidenciaram que o valor em uso dos carvões metalúrgicos é fortemente influenciado pelo preço do carbureto de cálcio e em menor intensidade pelo rendimento de dessulfuração.

Tabela 5.3 - Simulações realizadas na dessulfuração com carbureto de cálcio.

Simulação	%S do carvão	A	B	Valor em uso do carvão (\\$/t)	Δ Valor em uso (\\$/t)	Penalidade para cada 0,10% de enxofre adicional no carvão
Caso base (condições de referência)	%S=0,6	1,23	124,8	119,63	2,27	0,76
	%S=0,9	2,46	127,7	117,37	-	-
Preço do carbureto de cálcio = 75 \\$/t	%S=0,6	2,61	129,7	118,74	3,57	1,19
	%S=0,9	4,27	133,1	115,17	-	-
Rendimento = 70%	%S=0,6	1,62	126,2	119,40	2,71	0,90
	%S=0,9	2,98	129,2	116,68	-	-

5.4. Dessulfuração com mistura à base de cálcio

A figura 5.17 apresenta os resultados do valor em uso do carvão em função de seu teor de enxofre. A regressão linear obtida dos dados plotados foi:

$$\text{VIU do carvão (\$/t)} = -3,33 \%S \text{ do carvão} + 121,33 \quad (5.20)$$

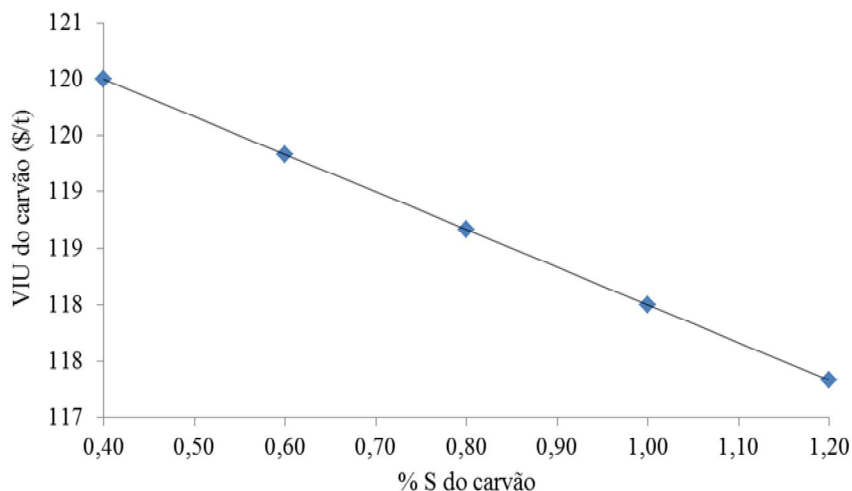


Figura 5.17 - VIU do carvão – Dessulfuração com mistura à base de cálcio.

Os resultados evidenciaram que na dessulfuração com mistura à base de cálcio para cada 0,10% de enxofre adicional o valor em uso do carvão tem uma redução correspondente de 0,33 \$/t, valor significativamente menor que os valores divulgados por agência de avaliação de preços. Neste caso considerando o preço do carvão baixo volátil (*asia-pacific coking coal*) igual a 120 \$/t, a penalidade divulgada pela agência para cada 0,10% de enxofre adicional é de 1,20 \$/t. Se for considerado o carvão americano baixo volátil (*atlantic coking coal*), a penalidade divulgada pela agência para cada 0,10% de enxofre adicional é de 0,90 \$/t para carvões com teores de enxofre entre 0,70% e 1,05% e 1,20 \$/t para carvões com teor de enxofre entre 1,06% e 1,25%. A figura 5.18 apresenta os resultados do valor em uso do carvão em função de seu teor de enxofre, considerando preço do dessulfurante igual a 100 \$/t. A regressão linear obtida dos dados plotados foi:

$$\text{VIU do carvão (\$/t)} = -4,88 \%S \text{ do carvão} + 121,95 \quad (5.21)$$

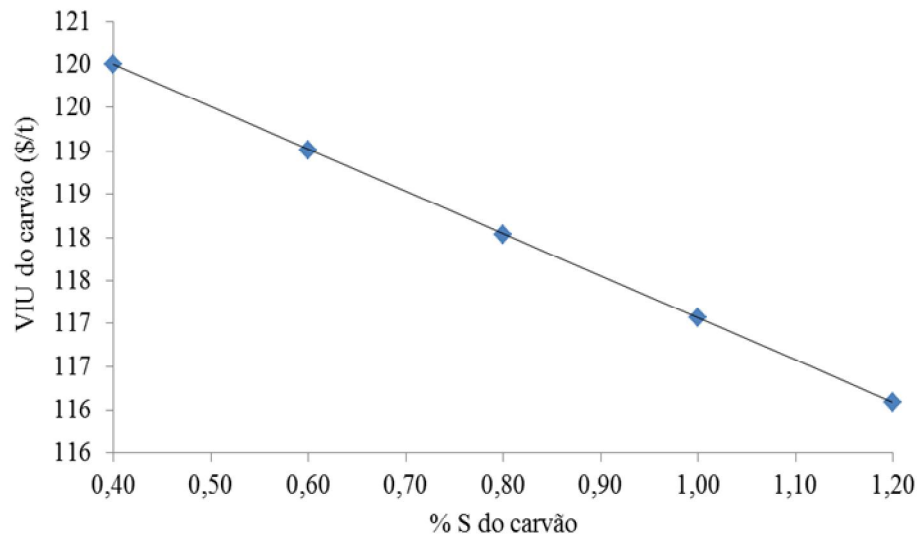


Figura 5.18 - VIU do carvão – Dessulfuração com mistura à base de cálcio, considerando preço do dessulfurante igual a 100 \\$/t.

O aumento do preço da escória sintética de 50 para 100 \\$/t aumenta de maneira significativa a penalidade correspondente a 0,10% de enxofre adicional no carvão. O valor inicial de 0,33 passa a ser 0,49 \\$/t. Isso ocorre porque o aumento do percentual de enxofre do carvão implica em maior consumo de escória sintética para dessulfuração. Se o preço da escória sintética aumenta significativamente a penalidade por enxofre adicional também aumenta.

A figura 5.19 apresenta os resultados do valor em uso do carvão em função de seu teor de enxofre, considerando rendimento de dessulfuração igual a 60%. A regressão linear obtida dos dados plotados foi:

$$\text{VIU do carvão (\$/t)} = -4,10 \%S \text{ do carvão} + 121,63 \quad (5.22)$$

A redução do rendimento de dessulfuração de 80% para 60% tem influência moderada sobre a penalidade correspondente a 0,10% de enxofre adicional no carvão. O valor inicial de 0,33 passa a ser 0,41 \\$/t.

A tabela 5.4 mostra os resultados de penalidade estimada para cada 0,10% de enxofre adicional no carvão, com relação a 0,40% que é o percentual de enxofre de referência, na dessulfuração com mistura a base de óxido de cálcio.

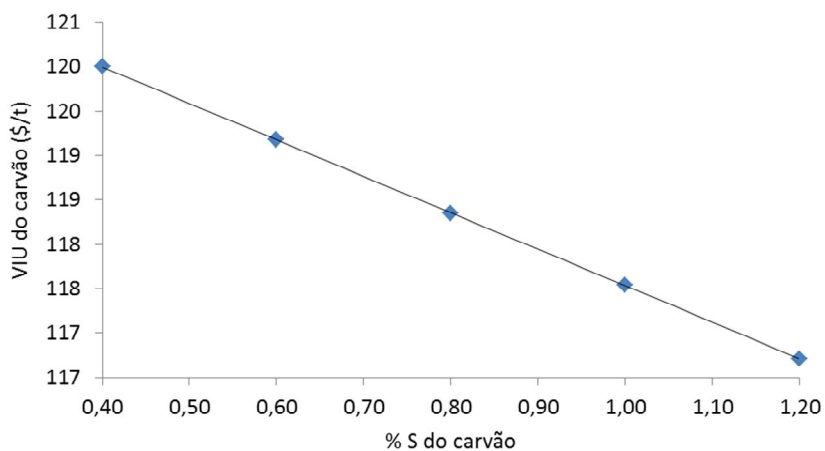


Figura 5.19 - VIU do carvão – VIU do carvão – Dessulfuração com mistura à base de cálcio, considerando rendimento de dessulfuração igual a 60%.

Tabela 5.4 - Simulações realizadas considerando dessulfuração com misturas a base de óxido de cálcio e penalidade estimada para 0,10% de S adicional.

Número	Simulação	Condição de referência	Penalidade estimada para 0,10% de enxofre adicional
1	Caso base (condições de referência)	-	0,33
2	Preço mistura dessulfurante = 100 \$/t	50 \$/t	0,49
3	Rendimento = 70%	80 %	0,41

6. CONCLUSÕES

A dessulfuração de ferro-gusa e o impacto do teor de enxofre dos carvões no seu valor em uso foram avaliados considerando utilização de magnésio, escórias sintéticas, carbureto de cálcio e mistura dessulfurante à base de óxido de cálcio.

Foi desenvolvido o modelamento matemático integrado das etapas de coqueria, alto-forno e dessulfuração com o intuito de avaliar o impacto do teor de enxofre dos carvões metalúrgicos nos seus valores em uso. Os agentes dessulfurantes considerados foram magnésio, escória sintética, carbureto de cálcio e mistura à base de óxido de cálcio. Os modelos desenvolvidos para cada tipo de agente dessulfurante foram utilizados para estimar a influência dos seguintes parâmetros sobre o valor em uso dos carvões: percentual do carvão avaliado, na mistura de carvões da coqueria; preço da mistura de carvões; preço do agente dessulfurante; partição de enxofre no alto-forno; rendimento de dessulfuração; teor de enxofre objetivado no aço e temperatura do gusa líquido.

A penalidade estimada por agência de avaliação de preços para cada 0,10% de enxofre adicional no carvão é de 1,20 \$/t, considerando o preço do carvão de referência igual a 120 \$/t. Os resultados mostraram que para 18 das 19 condições avaliadas os valores estimados de penalidade por enxofre adicional foram menores e conseqüentemente os valores em uso dos carvões foram maiores que os valores publicados pela agência de avaliação de preços.

Os valores de penalidade estimados ficaram entre 0,41 \$/t e 1,45 \$/t, sendo que o menor valor foi obtido na dessulfuração com magnésio, considerando partição de enxofre no alto-forno igual a 60 e o maior valor foi obtido na dessulfuração com escória sintética, considerando uma temperatura do gusa líquido igual à 1300°C.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estimar impacto da composição química da escória dessulfurante sobre os valores em uso.
- Aprofundar o cálculo da partição de enxofre na coqueria, levando em consideração a distribuição do enxofre no carvão em orgânico e associado a ferro e manganês na forma de sulfetos.
- Avaliar impacto dos processos de dessulfuração na produtividade das usinas e consequentemente no valor em uso dos carvões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, F.N – Utilização de resíduo de mármore como dessulfurante de ferro-gusa – Dissertação de Mestrado – Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

ALTLAND, R. et al. *Verfahrensoptimierung am Hochofen durch kontrollierte Alkali und Schlacken bedingungen*. Stahl & Eisen 119 (1999) No.11.

ALVARENGA, D. M – Efeito da composição química e do volume de água do resfriamento secundário na formação de trincas superficiais transversais de quina em placas produzidas no lingotamento contínuo – Dissertação de Mestrado – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.

BABICH, D. *et alii*. Textbook, publ. by Mainz GmbH Aachen, 2008, 402 p.

BANNENBERG, N. Recent developments in Steelmaking and Casting. STAHL 2000 conference, Dusseldorf.

CALLISTER JR., W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CAMPOS, V. F *et alii*, Tecnologia de fabricação do aço líquido. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 1985. V. 1: Fundamentos.

CARVALHO, J, L, R. Dados Termodinâmicos para Metalurgistas. Belo Horizonte. UFMG, 1977.

CASTRO, L.F.A.; SAMPAIO, R.S; TAVARES, R.P. Termodinâmica metalúrgica. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, UFMG, 1985. 247 p.

COKE in iron and steel industry. Steel Times, 4(3): 611-615, Nov.1966

FINARDI, J. Inclusões em aço: seu efeito e seu controle. II Congresso de Engenharia Metalúrgica da Universidade Mackenzie. São Paulo, 1989.

FINARDI, J.. Revisão dos processos e dos reagentes para a dessulfuração do gusa líquido, Conferência Internacional de Dessulfuração e Controle de Inclusões, 1997

KIRMSE, O. J - Estudo do Comportamento Metalúrgico do Reator Kanbara Através De Modelagem Física – Dissertação de Mestrado – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

KOROS, P.J, *et al* : Proc. AIME Open Hearth Conf.,1977,60, 386-401

KRUG, J.C. et alii. *Le problem du soufre lors de l'élaboration de l'acier para la filière haut fourneau-affinage à l'oxygène*. Revue de Métallurgie: 345-353, Avr. 1974.

LANKFORD JR., W.T. *Some considerations of strength and ductility in the continuous casting process*. Metallurgical Transactions 3, 1972.

LE MOS, L.R. – Maximização da Eficiência de Dessulfuração do Gusa Líquido num Reator Kanbara – Dissertação de Mestrado, REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, 2011.

MAEHARA, Y. et alii. Transactions Iron Steel Institute, Japão, p.1021, 1988.

MANSUR, F.M. Monografia de graduação. Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola da Minas, UFOP, 2010.

NAKAMURA, .Nippon Kinzoku Gakkai-shi, v.50, 1986, p.458

OMORI, Y. *Blast Furnace Phenomena and Modelling*, Elsevier, London (1987), 129.

PEHLKE, R.D *et alii*. *Control of sulfur in liquid iron and steel*. International Metals Reviews, London, v.30, n.3, pp.125-140, 1985.

PIELET, H. *et alii*. *Value-in-use model from iron ore through direct-reduced iron and electric arc furnace*. Disponível em https://www.ariel.ac.il/sites/conf/.../2_96-106.doc. Acesso em: 01/06/2014.

RAINER, H. *et alii* Estratégias de dessulfuração na fabricação de aços com oxigênio. MPT Edição Brasileira, v.2, p.24-32, 2013.

RIBEIRO, D. B; QUINTÃO, H. A; CRUZ, C. A. Refino do aço em forno panela. In: RIBEIRO, D. B *et alii* Refino Secundário dos aços. Belo Horizonte: ABM, 2002. cap. 3, p. 120-480.

SESHADRI, V, *et alii* *A Study of Desulfurization in a Kanbara Reactor through Physical and Mathematical Modelling and Plant Assessment*. AISTech Conference Proceedings, 2009.

SESHADRI, V, SILVA, C.A., SILVA, I.A., LEÃO, V.A., MOREIRA, D. B & KIRMSE, O. J. *Assessment of Metallurgical Performance of Kanbara Reactor (KR) Through Physical Modeling*. Sohn International Symposium Advanced Processing of Metals And Materials. Vol. 7 – Industrial Practice. 2006, p 207-221.

SHERMAN, C.W.V; CHIPMAN, J. – *Activity of Sulphur in liquid iron and steel*. Trans. Of Metallurgical Society of AIME. New York, v.194, p.597-602, 1952.

SILVA, Y.A. Estudo Físico-Químico da dessulfuração do gusa. 143 f. (Mestrado em Metalurgia Extrativa) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1976

SILVA, M.A. Avaliação da utilização de agentes dessulfurantes a base de carbureto de cálcio contendo sodalita em substituição à fluorita em carro torpedo. 115 f. (Mestrado

em Metalurgia Extrativa) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012

SLAG ATLAS - Verlag Stahleisen M.B.H; Dusseldorf, 1981.

SOSINSKY D.J., SOMMERVILLE I.D. *The composition and temperature dependence of the sulfide capacity of metallurgical slags*. Metallurgical Transactions B, v. 17B, p. 331-337, 1986.

SUSAKI, K. Pré-Tratamento de Gusa. Nova Lima: Vale, 2009. 47p. Relatório.

SUZUKI, H, et alii. Characteristics of hot ductility in steels subjected to the melting and solidification. Transactions ISIJ 22, 1982.

TAKANO, C., Termodinâmica e Cinética no Processo de Dessulfuração de Ferro e Aço, Conferência Internacional sobre Dessulfuração e Controle de Inclusões da ABM. Volta Redonda, RJ, 1997.

WILSON, G. W.; McLean, A.; *Dessulfurization of Iron and Steel and Sulfide Shape Control*, The Iron & Steel Society of AIME, Warrendale, USA, 1980, pg 1-41.