

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas –
Mestrado Profissional

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO DE GUSA EM PANELA
ATRAVÉS DE SIMULAÇÕES NUMÉRICAS COMPUTACIONAIS**

Autor: Helton Jackson Costa

Orientador: Prof. Roberto Parreiras Tavares

Belo Horizonte

2022

Helton Jackson Costa

**Otimização do Processo de Dessulfuração de Gusa em Panela Através de Simulações
Numéricas Computacionais**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas – Mestrado Profissional da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e De Minas

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Orientador: Prof. Roberto Parreiras Tavares

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2022

C837o

Costa, Helton Jackson.

Otimização do processo de dessulfuração de gusa em panela através de simulações numéricas computacionais [recurso eletrônico] / Helton Jackson Costa. - 2022.

1 recurso online (x, 63 f.: il., color.) : pdf.

Orientador: Roberto Parreiras Tavares.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 60-63.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia extrativa - Teses. 3. Dessulfuração - Teses. 4. Simulação (Computadores) - Teses. 5. Dinâmica dos fluidos computacional - Teses. 6. Otimização - Teses. I. Tavares, Roberto Parreiras. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica,
Materiais e de Minas da UFMG - Mestrado Profissional

UFMG

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO DE
GUSA EM PANELA ATRAVÉS DE SIMULAÇÕES
NUMÉRICAS COMPUTACIONAIS**

HELTON JACKSON COSTA

Dissertação de mestrado submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG – Mestrado Profissional da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Aprovada em 30 de março de 2022.

Por:

Prof. ROBERTO PARREIRAS TAVARES (UFMG)
Orientador

Dr. BRENO TOTTI MAIA (LUMAR METALS LTDA.)

JOHNE JESUS MOL
PEIXOTO:10392099632

Assinado digitalmente por JOHNE JESUS MOL PEIXOTO:10392099632
DN: CN=JOHNE JESUS MOL PEIXOTO:10392099632, OU=UFOP - Universidade
Federal de Ouro Preto, O=CPEGA, C=BR
Razão: Eu concordo com os termos definidos por minha assinatura neste documento
Localização: DENETEMUFOP
Data: 2022.04.05 21:17:14-0300
Versão Reader: Versão: 10.1.1

Prof. JOHNE JESUS MOL PEIXOTO (UFOP)

Dedico esse trabalho a Deus,

Aos meus pais Helvio e Maria José, que são os meus maiores exemplos desde sempre, e que não pouparam esforços para que eu e meus irmãos conquistássemos tudo o que almejamos.

A minha noiva Regiane por todo o apoio, carinho e compreensão.

Aos meus irmãos, meus melhores amigos desde sempre e para sempre.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que de alguma maneira contribuíram para a pesquisa em questão e na elaboração dessa dissertação.

A ArcelorMittal Monlevade pela oportunidade, apoio institucional, financeiro, e orientação, nas pessoas dos gerentes Alin Junior Machado Chaves, Cesar Takaci Sato e Eduardo Dias Pascoal e do diretor Fabiano Cristeli de Andrade.

Aos amigos dos centros de pesquisas da ArcelorMittal Brasil e Maizières, nas pessoas dos senhores Humberto Magalhães, Hamzeh Hamadeh, Mathieu Sanchez e André Storch.

Aos meus amigos da equipe de engenharia de processos da Gerência de Aciaria, Edgard Ribeiro, Marcos Cunha, Fabio Cardoso, Natália Bicalho, Maikon Oliveira e Rafael Bueno pelas discussões técnicas e por suportarem minhas ausências devido a esse projeto.

Ao Dayvison Oliveira, Faraday Gandra, André Caixeta, Jorge Malta e Rodrigo Arantes por todo apoio durante a realização dos testes industriais, e na rotina da estação de dessulfuração.

Ao professor Roberto Parreiras Tavares por toda orientação e discussões técnicas.

A todos operadores, técnicos de processo, laboratoristas, estagiários, mecânicos e eletricitas que de alguma maneira contribuíram de maneira relevante para esse projeto.

RESUMO

A presença do enxofre no aço tem sido, ao longo do tempo, percebida como deletéria a sua qualidade na grande maioria dos casos, podendo causar perda de ductilidade, fragilização, e piora nas propriedades de soldabilidade e resistência a corrosão, além de poder gerar problemas superficiais nos tarugos e placas. Nos últimos anos, a demanda por aços com baixo teor de enxofre tem aumentado, não sendo mais raros aços com especificações de enxofre inferiores a 70ppm. A origem do enxofre no processo siderúrgico são os combustíveis fósseis utilizados na redução. Durante o processo de produção do ferro-gusa, esse enxofre é incorporado ao banho metálico, sendo assim necessário um pré-tratamento do metal antes do processo de refino primário, pois a remoção do enxofre é favorecida na ausência de oxigênio. Existem vários tipos de processo de dessulfuração de gusa, podendo ser realizados em carros torpedos, ou em painéis de gusa. A eficiência dessa operação é de fundamental importância para a qualidade dos aços, pois entre todos os processos posteriores à produção do ferro-gusa, é o que apresenta maior capacidade de remoção do enxofre, variando de 70% a 95%. A simulação fluidodinâmica computacional tem sido utilizada ao longo do tempo para modelar processos em que há grande dificuldade de visualização e experimentação, lançando mão de equações e modelamentos matemáticos, para prever o comportamento dos fluidos do sistema de maneira a averiguar possibilidades de ajustes nos processos de acordo com o objetivo daquela operação. Dessa forma, o corrente trabalho analisa simulações fluidodinâmicas realizadas buscando modelar o atual processo de dessulfuração da ArcelorMittal Monlevade, visando determinar condições otimizadas de altura de lança e vazão de gás para minimizar o tempo de mistura, para que dessa forma seja possível se obter um processo com a máxima eficiência de dessulfuração. Além das simulações, foram realizados testes industriais visando validar os resultados obtidos através das simulações computacionais. Desta forma percebeu-se a possibilidade de se obter ganhos de eficiência de processo minimizando o consumo de nitrogênio sem penalizar a eficiência no processo de remoção de enxofre, a partir da utilização de sugestões obtidas através das simulações computacionais.

Palavras-Chave: *dessulfuração; ferro gusa; simulações numéricas; simulação; CFD; controle de processo; otimização de processos; tempo de mistura*

ABSTRACT

Sulfur in steel has been considered deleterious in its quality in most cases. Sulfur can cause loss of ductility, impact toughness, and worsening the properties of weldability and resistance to corrosion and can generate surface problems in billets or slabs. Recently, the demand for low sulfur steel grades has increased, and it is not uncommon grades with sulfur specifications below 70ppm. The source of sulfur in the steelmaking process are the fossil fuels that are being used in the ironmaking process, to react with the iron ore generating hot metal. During this process, sulfur is incorporated to the chemical composition of the metallic bath, and it causes the need of a pre-treatment of the hot metal before the primary refining (in ArcelorMittal Monlevade case it means Basic Oxygen Furnace), because the sulfur removal is favored in the absence of oxygen. There are several hot metal desulfurization processes that can be conducted in torpedo cars, or hot metal ladles. The efficiency of this process is of fundamental importance for the quality of the steel grades, because among all the subsequent processes of the steelmaking process, this is the one with the greatest sulfur removal capacity. Computational fluid dynamics (CFD) simulation has been used to modelling processes in which there is great difficulty in visualization and experimentation, using equations and mathematical models to predict the behavior of fluids in the system and with this information to be able to investigate possibilities of adjustments in the processes according to the target of each operation. Thus, the present work adopts CFD simulations to analyze the current process of ArcelorMittal Monlevade desulfurization station, to determine optimum conditions of injection lance heights and gas flow to minimize the mixing time, and to achieve the maximum efficiency for the desulfurization process. In addition to the simulations, industrial tests were performed to validate the results obtained through the computer simulations, and through the study and tests it was identified the possibility of obtaining process efficiency gains minimizing the nitrogen consumption without penalizing the removal of sulfur in the process, from the use of predictions obtained through computer simulations.

Keywords: *desulfurization; hot metal; numerical simulation; CFD, process control, process optimization; mixing time*

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Fluxograma de Produção da ArcelorMittal Monlevade.....	4
Figura 3.2 – Requisitos de carbono e enxofre para diferentes qualidades de aço.....	7
Figura 3.3 – Evolução do teor de S no metal ao longo do sopro	10
Figura 3.4 – Partição de enxofre em função do oxigênio	11
Figura 3.5 – Processo de dessulfuração e Gusa Líquido	12
Figura 3.6 – Carro torpedo.....	13
Figura 3.7 – Dessulfuração de gusa em carro torpedo.....	14
Figura 3.8 – Vetor de velocidade a 30s de tratamento de gusa em carro torpedo.....	14
Figura 3.9 – Dessulfuração de gusa por agitação mecânica “KR”	16
Figura 3.10 – Layout da Estação de Dessulfuração em panela.....	17
Figura 3.11 – Influência de elementos de liga no coeficiente de atividade henriana do enxofre em ligas de ferro e aço.....	19
Figura 3.12 Energia Livre de Formação de Sulfetos	20
Figura 3.13 – Reações da Cal e seus produtos.....	22
Figura 3.14 – Diagrama de Ellingham – Richardson relativos aos sulfetos e óxidos de magnésio.....	24
Figura 3.15 – Zonas de Interesse de Avaliação do Percentual de Mistura	29
Figura 4.1 – Descrição do Modelo Matemático Desenvolvido.....	32
Figura 4.2 – Geometria e malha a serem utilizadas nas simulações.....	33
Figura 4.3 – Sistema multifásico a ser considerado	33
Figura 4.4 – Entradas e saídas de gases no sistema em questão.....	33
Figura 5.1 – Simulação do processo atual da estação de dessulfuração em panela da ArcelorMittal Monlevade.....	38
Figura 5.2 – Campo de velocidade para duas condições de processo.....	39
Figura 5.3 – Simulação do Tempo de Mistura Para Distintas Geometrias de Lança ...	39
Figura 5.4 – Esquema Ilustrativo da Posição da Lança de Dessulfuração em Relação ao Fundo da Panela de Gusa	41
Figura 5.5 – Perfil de Tempo de Mistura para Diversas Alturas de Lança de Dessulfuração para alto fluxo de vazão de gás com traçador nas zonas mortas.....	42
Figura 5.6 – Perfil de Tempo de Mistura para Diversas Alturas de Lança de Dessulfuração para alto fluxo de vazão de gás com traçador nas zonas de injeção....	42
Figura 5.7 – Perfil de Tempo de Mistura para Diversas Alturas de Lança de Dessulfuração para baixa vazão de gás com traçador nas zonas mortas	43

Figura 5.8 – Perfil de Tempo de Mistura para Diversas Alturas de Lança de Dessulfuração para baixa vazão de gás com traçador nas zonas de injeção	44
Figura 5.9 – Tempo de Mistura na Zona Morta para diferentes alturas de lança e vazões de gases	45
Figura 5.10 – Análise Estatística Descritiva do teor de Enxofre presente no ferro-gusa da população estudada	48
Figura 5.11 – Eficiência de Dessulfuração de Acordo com as Condições Testadas....	50
Figura 5.12 – Eficiência de Dessulfuração para teores de enxofre visados menores ou iguais a 20ppm... ..	51
Figura 5.13 – Eficiência de Dessulfuração para teores de enxofre visados entre 20ppm e 80ppm.....	53
Figura 5.14 – Eficiência de Dessulfuração para teores de enxofre visados entre 80ppm e 120ppm	54
Figura 5.15 – Eficiência de Dessulfuração para teores de enxofre visados superiores a 120ppm	56
Figura 5.16 – Teste “t” para 2 amostras para Eficiência de Dessulfuração, por Condição de Tratamento	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Balanço de Massa típico para o Enxofre.....	6
Tabela 3.2 – Valores médios de enxofre (em kg/t de aço produzido) para um aço padrão na Tata Steel IJmuiden em 2015	8
Tabela 4.1 – Matriz de Testes para Simulações.....	33
Tabela 5.1 – Comparação entre diferentes condições de processo simuladas levando em conta o índice M=90% na zona morta	46
Tabela 5.2 – Condições dos Testes Industriais	47
Tabela 5.3 – Grupos de Enxofre Inicial	48
Tabela 5.4 – Grupos de Enxofre Objetivados	48
Tabela 5.5 – Tabela de Resultados Globais	50
Tabela 5.6 – Eficiência da Remoção de Enxofre para corridas que objetivaram teores menores ou iguais a 20ppm após a dessulfuração	52
Tabela 5.7 – Eficiência da Remoção de Enxofre para corridas que objetivaram teores entre 20ppm e 80ppm	53
Tabela 5.8 – Eficiência da Remoção de Enxofre para corridas que objetivaram teores entre 80ppm e 120 ppm	55

Sumário

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1. Principais Características da ArcelorMittal Monlevade	16
3.2. Enxofre na Produção de Aços	17
3.2.1. Enxofre no Gusa	17
3.2.2. Enxofre Nos Aços	18
3.3. Processos de Dessulfuração de Gusa Líquido	24
3.3.1. Dessulfuração em Carro Torpedo	24
3.3.2. Dessulfuração de Gusa em Panela – Kanbara Reactor (KR).....	27
3.3.3. Dessulfuração de Gusa Por Mono Ou Co-Injeção	28
3.4. Termodinâmica da Dessulfuração do Gusa Líquido.....	30
3.4.1. Materiais Dessulfurantes	33
3.4.1.1. Cal calcítica.....	33
3.4.1.2. Carbureto de Cálcio.....	34
3.4.1.3. Magnésio.....	35
3.5. Modelamento Matemático – Simulações Fluidodinâmicas.....	37
3.5.1. Simulação do Tempo de Mistura	37
3.5.1.1. Conservação da Massa.....	38
3.5.1.2. Equação de Conservação de Quantidade de Movimento.....	39
3.5.1.3. Modelo de Turbulência	39
3.5.1.4. Modelo Multifásico	41
3.5.1.5. Tempo de Mistura.....	41
4. METODOLOGIA	43
4.1. Simulação Computacional.....	43
4.1.1. Premissas Utilizadas e Construção do Modelamento.....	43
4.1.2. Condições de Contorno.....	46
4.1.3. Definição da Matriz de Testes.....	47
4.2. Etapa 2 – Realização de Testes Industriais.....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1. Avaliação da Geometria da Lança	50
5.2. Simulações com Alterações das Vazões de Gás.....	52
5.2.1. Resultados de Simulações com Vazão de Gás de 115Nm ³ /h.....	53
5.2.2. Resultados de Simulações com Vazão de Gás de 95 Nm ³ /h.....	55

5.3.	Comparativo entre os dois grupos de simulações	56
5.4.	Testes Industriais	58
5.4.1.	Avaliação de Resultados.....	61
5.4.1.1.	Tratamentos com Teor de Enxofre Visado Menores que 20ppm.....	63
5.4.1.2.	Tratamentos com Teor de Enxofre Visado entre 20 e 80ppm.....	64
5.4.1.3.	Tratamentos com Teor de Enxofre Visado entre 80 e 120ppm.....	66
5.4.1.4.	Tratamentos com teor de enxofre visado superior a 120ppm.....	67
5.4.2.	Análise Estatística.....	68
6.	CONCLUSÕES.....	70
7.	RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	71
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

1. INTRODUÇÃO

Durante o processo produtivo de gusa em altos-fornos a coque, como é o caso da ArcelorMittal Monlevade, há a incorporação de enxofre na composição química do metal líquido.

De acordo com Barão (2014), o enxofre é considerado um elemento indesejável no aço, por ser prejudicial às propriedades mecânicas, reduzindo a resistência ao choque, diminuindo a aceitação ao dobramento, entre outros problemas gerados. Além disso, teores altos de enxofre podem gerar a formação de sulfetos, que posteriormente são capazes de gerar problemas de lingotabilidade dos aços.

Ainda de acordo com Barão (2014), apesar dos altos-fornos serem reatores propícios para a remoção de enxofre devido à sua atmosfera redutora, os teores obtidos nesse processo são insuficientes para se obter gusa líquido adequado para atender as especificações de alguns tipos de aço.

Dessa forma, se faz necessário um processo para a remoção do enxofre, de maneira a torná-lo apto para que após o refino se alcance as especificações máximas de enxofre, que em alguns casos podem chegar até a 10ppm.

Dada a importância do processo, percebe-se que a otimização do processo de dessulfuração é de extrema relevância para uma usina siderúrgica, e para se obter um processo otimizado, conhecer o comportamento dele é de fundamental importância. Devido à dificuldade de visualização do processo, pois o mesmo ocorre em painéis de carcaça metálica com refratários, há de se realizar simulações de maneira a tentar descrever e emular o processo, podendo-se assim avaliar comportamentos e propor alterações no processo de forma controlada.

De acordo com Liu et al. (2010), nas últimas décadas a fluidodinâmica e o tempo de mistura em uma panela com injeção de gás inerte, que é o que ocorre no processo de dessulfuração em panela, foram simulados via modelamentos físicos e simulações numéricas. No presente estudo, a obtenção desses conhecimentos a respeito da fluidodinâmica e tempo de mistura será via modelamento matemático, e a partir desses

resultados, pode-se sugerir alterações de processo que melhorem os aspectos fluidodinâmicos e conseqüentemente minimizem o tempo de mistura.

Com base nessas práticas e resultados relevantes obtidos em estudos similares, pode-se lançar mão de simulações computacionais a partir de condições pré-determinadas, de maneira a comparar o comportamento do sistema em cada uma delas, e a partir desses resultados definir um conjunto de parâmetros de processo a serem testados em escala industrial, a fim de validar os resultados dos estudos fluidodinâmicos e se obter um processo mais eficiente.

No presente trabalho foram realizadas simulações fluidodinâmicas computacionais a fim de se verificar a variação do tempo em que se é obtida a homogeneização do banho metálico em diversas situações de processo, e a partir desses resultados, foi possível estabelecer um conjunto de parâmetros de processo que melhorem a eficiência do processo através da manutenção da homogeneização do banho utilizando um menor volume de nitrogênio. Após as simulações, foram realizados testes em campo para validar o modelamento realizado, tendo como variável resposta a eficiência da dessulfuração.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho é, através de simulações computacionais, conhecer o atual processo de dessulfuração em panela, e modelar algumas outras situações de processo para que, a partir dos resultados de tempo de mistura, possa-se validar as condições operacionais que tornem o processo de dessulfuração mais eficiente, através de testes industriais.

Para se alcançar o objetivo geral, são propostos os seguintes objetivos específicos:

- Definir a matriz de testes, estabelecendo as condições de processo a serem comparadas, de maneira a verificar o impacto dos parâmetros de processo no tempo de mistura: altura e design da lança e vazão de gás de arraste;
- Analisar os resultados das simulações realizadas a partir da matriz de testes, e determinar quais as condições deverão ser testadas em escala industrial;
- Analisar os dados de processo e de eficiência de dessulfuração para cada uma das condições testadas;
- Validar o novo conjunto de parâmetros de processo que tornaram o processo mais eficiente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Principais Características da ArcelorMittal Monlevade

A ArcelorMittal é hoje o maior grupo siderúrgico do mundo e produziu no ano de 2020 mais de 71 milhões de toneladas de aço bruto. Possui operações em 17 países, contando com mais de 168 mil colaboradores ao redor do mundo. Possui clientes em mais de 160 países, 12 centros de pesquisas e está presente em todos os segmentos do processo minero-metalúrgico, ou seja, possui unidades de negócio de mineração, siderurgia e transformação final (Corporate ArcelorMittal Website, 2022).

A ArcelorMittal Brasil é hoje a maior produtora de aço do país, com capacidade instalada superior a 12,5 milhões de toneladas por ano, possuindo plantas industriais em seis estados, empregando cerca de 16 mil colaboradores. Produz aços longos e planos para a indústria automobilística, de eletrodomésticos, embalagens, construção civil e naval. Também atua em mineração, geração de energia, produção de biorredutor renovável e tecnologia da informação (ArcelorMittal Brasil, 2022).

A ArcelorMittal Monlevade é uma usina integrada com capacidade instalada de 1,25 milhões de toneladas por ano de aço bruto, e de 2,3 milhões de toneladas ano de fio máquina. Hoje possui uma mina a aproximadamente 11km da usina (Mina do Andrade), uma planta de sinterização, um alto forno, duas plantas de dessulfuração, dois convertedores, um forno panela, uma máquina de lingotamento contínuo e três laminadores de fio máquina. A figura 3.1 ilustra o fluxograma atual da usina.



Figura 3.1 - Fluxograma de Produção da ArcelorMittal Monlevade (CHAVES,2006 Adaptado.)

3.2. Enxofre na Produção de Aços

3.2.1. Enxofre no Gusa

De acordo com Barão (2014), o enxofre é considerado um elemento indesejável no aço, por ser prejudicial às propriedades mecânicas reduzindo a resistência ao choque, diminuindo a aceitação ao dobramento, entre outros problemas gerados. Além disso, teores altos de enxofre podem gerar a formação de sulfetos que posteriormente são capazes de causar problemas de lingotabilidade dos aços.

Durante o processo produtivo de gusa em altos-fornos a coque, como é o caso da ArcelorMittal Monlevade, há a incorporação de enxofre na composição química do metal líquido.

Segundo Kundu et al. (2002), o enxofre adentra na carga metálica do alto-forno através do coque, na forma de CaS, que é incorporado ao metal através das reações que ocorrem durante o processo de redução do minério de ferro.

Husken (2013) observou que o enxofre no ferro-gusa líquido é proveniente da carga do alto-forno, através de materiais como calcário, minério de ferro e principalmente combustíveis como coque e carvão mineral.

Ainda de acordo com Barão (2014), apesar dos altos-fornos serem reatores propícios para a remoção de enxofre devido à sua atmosfera redutora, os teores obtidos nesse processo são insuficientes para se obter gusa líquido de qualidade apropriada para atender as especificações de alguns tipos de aço.

A tabela 3.1. exemplifica um balanço de massa de enxofre para um alto-forno a coque, em que aproximadamente 81% do elemento em questão é removido durante o processo de redução. Os demais 19% que estão presentes no ferro-gusa líquido devem ser removidos ao máximo possível, de maneira a se evitar problemas nos aços.

Tabela 3.1 – Balanço de Massa de Enxofre Típico (Relatório Interno – ArcelorMittal Monlevade - 2021)

Material	Entrada de enxofre		Saída de Enxofre	
	kg	%	kg	%
Coque (0,6%S) 330kg/t de gusa	1,98	75		
Carvão Micro Pulverizado (0,4%S) 165 kg/t de gusa	0,66	25		
Gusa (0,05%S)			0,5	19
Escória (0,63%S) 320kg/t gusa			2,04	77
Particulado e Gases			0,1	4

3.2.2. Enxofre Nos Aços

Kirmse (2006) afirma que o enxofre no aço, salvo em algumas exceções, é considerado um elemento indesejado, causando perda de propriedades mecânicas no produto, e dessa forma o desenvolvimento de técnicas de dessulfuração do aço passa a ser primordial para a obtenção de aços com baixos teores de enxofre.

Silva (2012) afirma que um baixo teor de enxofre no aço traz uma série de vantagens, como por exemplo a melhoria da qualidade superficial dos produtos, uma melhor deformabilidade e um melhor grau de pureza em geral. Também é possível afirmar que um menor teor de enxofre proporciona ao material uma menor incidência de trincas superficiais, um menor índice de segregação e confere ao processo uma maior estabilidade, tanto na solidificação (menor incidência de má lingotabilidade por formação de CaS), quanto no processamento a quente e a frio.

Dessa forma, em usinas siderúrgicas integradas com alto-forno a coque, se faz necessário um processo para a remoção do enxofre do ferro-gusa, de maneira a torná-lo apto para que após o refino se alcance as especificações máximas de enxofre, que em alguns casos podem chegar até a 10ppm. A figura 3.2 ilustra os requisitos de carbono e enxofre para diversos tipos de aço, e exemplifica a grande necessidade de remoção de enxofre para a produção de uma vasta gama de produtos siderúrgicos.

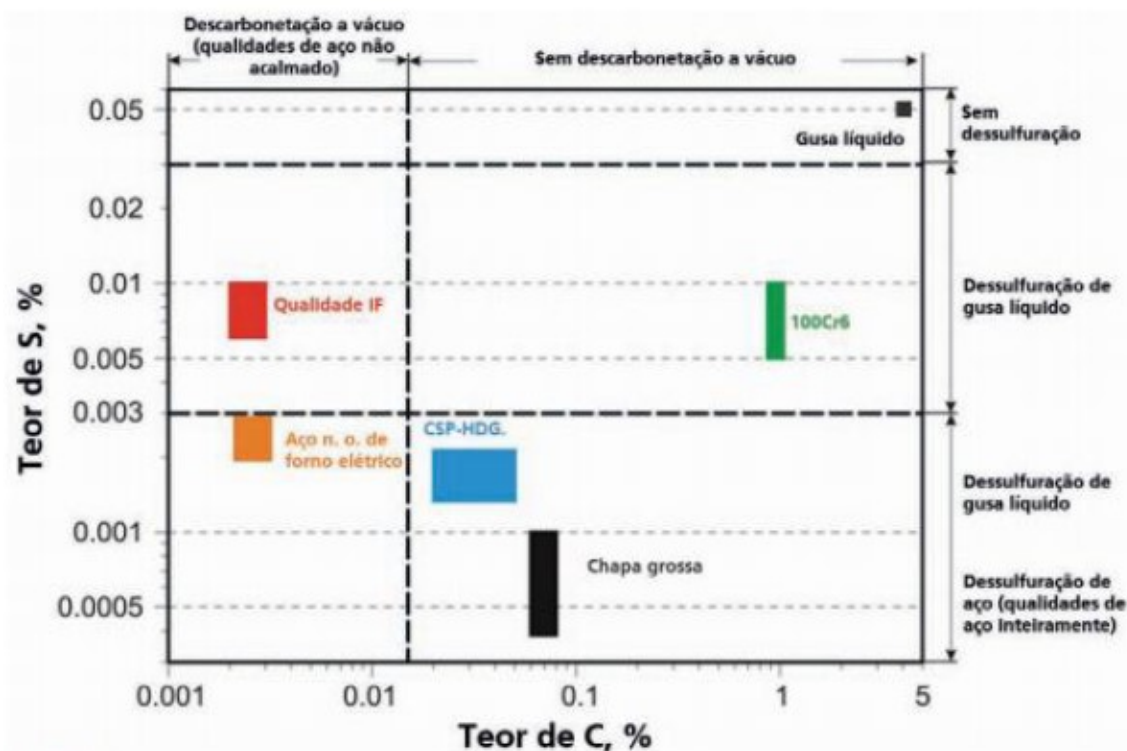


Figura 3.2. Requisitos de carbono e enxofre para diferentes qualidades de aço (Husken, 2013. Citando Bannenberg, 2000).

Analisando as possíveis etapas produtivas de uma usina siderúrgica integrada, há a possibilidade de remoção de enxofre do metal líquido em todas as etapas de refino em uma aciaria, desde a dessulfuração do próprio ferro-gusa, ou nas etapas de refino primário e ou secundário dos aços. A tabela 3.2 expõe valores médios de entrada e saída de enxofre em kg/t em cada uma das etapas do processo em uma aciaria.

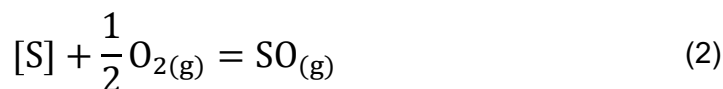
Tabela 3.2. Valores médios de enxofre (em kg/t de aço produzido) para um aço padrão na Tata Steel IJmuiden em 2015 (Schrama et al., 2017 - Adaptado).

<i>Dessulfuração de Gusa</i>				<i>Dessulfuração em Convertedor a Oxigênio</i>			
<i>Entradas</i>	Massa de S (kg/t)	<i>Saídas</i>	Massa de S (kg/t)	<i>Entradas</i>	Massa de S (kg/t)	<i>Saídas</i>	Massa de S (kg/t)
<i>Escória de alto-forno</i>	0,057	Gás de Exaustão	0,019	<i>Escória Remanescente</i>	0,003	Gás de exaustão	0,035
<i>Ferro-Gusa Líquido</i>	0,267	Escória	0,277	<i>Fundentes</i>	0,016	Escória de refino primário	0,028
		Ferro-gusa líquido	0,028	<i>Sucatas</i>	0,094	Aço Líquido	0,091
				<i>Escória de ferro-gusa</i>	0,035	Outros	0,022
				<i>Ferro-gusa líquido</i>	0,028		
<i>Total</i>	0,324		0,324	<i>Total</i>	0,176		0,176
<i>Eficiência do Processo</i>	91,35%			<i>Eficiência do Processo</i>	48,29%		
<i>Dessulfuração em Refino Secundário</i>							
<i>Entradas</i>	Massa de S (kg/t)	<i>Saídas</i>	Massa de S (kg/t)				
<i>Adições</i>	0,003	Gás de exaustão	0,006				
<i>Escória de refino primário</i>	0,002	Escória de refino secundário	0,033				
<i>Aço Líquido</i>	0,091	Aço Líquido	0,057				
<i>Total</i>	0,096		0,096				
<i>Eficiência do Processo</i>	40,62%						

Conforme se pode observar na tabela 3.2, a eficiência dos processos de dessulfuração vai diminuindo à medida em que a elaboração do aço vai sendo realizada. O processo mais eficiente para a remoção de enxofre em uma aciaria é o tratamento do ferro-gusa líquido, antes do enforamento do convertedor, possuindo uma eficiência de aproximadamente 91% para o caso estudado. O processo de refino primário apresentou uma eficiência de aproximadamente 48% e o refino secundário de aproximadamente 41%.

Na etapa de refino primário, segundo Schrama et al. (2017), os principais objetivos são a remoção do fósforo e do carbono e o aumento de temperatura do ferro-gusa e da sucata, a fim de produzir um aço com uma composição química específica. A remoção de enxofre é um objetivo secundário, sendo raramente encontradas eficiências superiores a 50% no refino primário.

Faria e Soares (2014) afirma que o enxofre é eliminado no processo de refino primário através da escória e em menor quantidade através de fase gasosa. As equações 1, 2 e 3 descrevem essa remoção de enxofre



O processo de refino primário ocorre majoritariamente pela injeção de oxigênio praticamente puro (com pureza acima de 99,5%) na superfície do metal líquido através de uma lança refrigerada que, segundo Schrama et al. (2017), leva a reações exotérmicas com o carbono dissolvido, formando monóxido de carbono, e aumentando a atividade de oxigênio dissolvido no banho. Essa atividade de oxigênio alta no banho é prejudicial para a remoção do enxofre, visto que o cálcio, que é o principal elemento dessulfurante conforme a equação 1, tem mais afinidade pelo oxigênio do que pelo enxofre.

Faria e Soares (2014) afirma que a reação de dessulfuração ocorre quando se tem alta concentração de CaO na escória, baixo teor de FeO e alta temperatura, o que torna o convertedor pouco eficiente para a remoção de enxofre.

A figura 3.3. demonstra o comportamento do enxofre no aço em um convertedor ao longo do processo de sopro, onde é observada uma maior redução desse teor próximo ao final de sopro, onde são obtidas temperaturas mais elevadas.

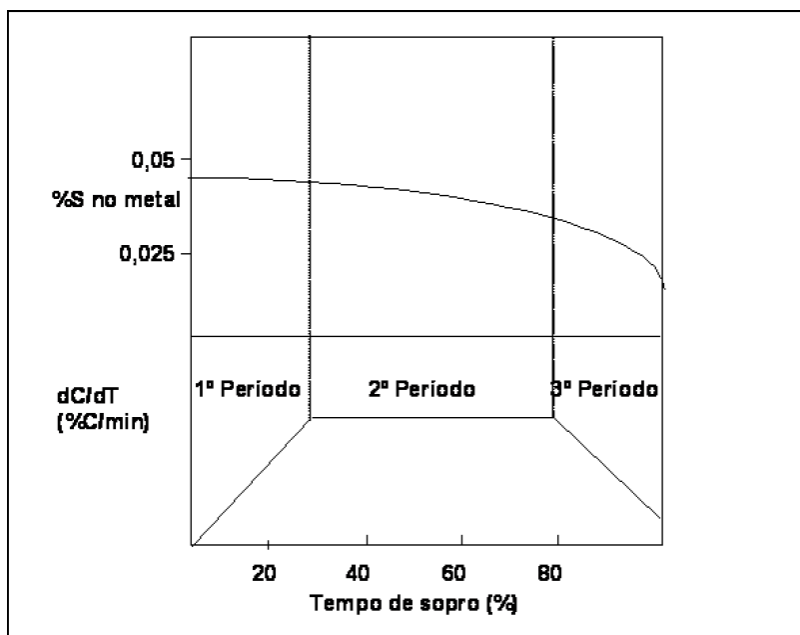


Figura 3.3. Evolução do teor de S no metal ao longo do sopro (Faria e Soares (2014))

Kirmse (2006) afirma que a eficiência no processo de remoção de enxofre no ferro-gusa é função de condições estritamente metalúrgicas, que variam com as condições do sistema em questão, sendo requisitados ambientes redutores, básicos e com altas temperaturas. A figura 3.4. apresenta uma comparação das partições de enxofre (razão entre enxofre no aço e na escória) a partir de dados práticos e a atividade de oxigênio para cada processo, levando em conta as respectivas temperaturas, para cada um dos processos de uma aciaria integrada com refino primário a oxigênio, e sugere uma eficiência de dessulfuração maior para menores atividades de oxigênio, conforme ocorre nos processos de dessulfuração de gusa líquido a uma temperatura entre 1300 e 1400 graus celsius.

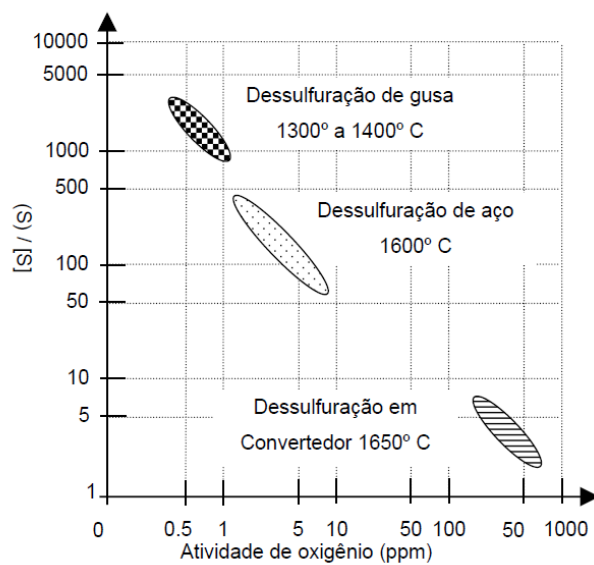


Figura 3.4. Partição do Enxofre em função do Oxigênio (Kirmse, 2006 citando NKK (1999)).

3.3. Processos de Dessulfuração de Gusa Líquido

Segundo Visuri et al. (2019), a dessulfuração de gusa é normalmente realizada em uma panela ou no carro torpedo, utilizando agentes dessulfurantes injetados dentro do banho metálico, ou adicionados no topo do banho. Termodinamicamente, o requisito de um agente dessulfurante é ser capaz de doar elétrons para um novo sulfeto que será formado.

Para se efetuar a remoção do enxofre gusa líquido, existem algumas diferentes tecnologias para pré-tratamento de gusa, sendo as principais a dessulfuração em carro torpedo, a dessulfuração em panela pelicano por injeção, e a dessulfuração em panela através do processo KR (Kanbara Reactor), conforme é ilustrado esquematicamente na Figura 3.5.

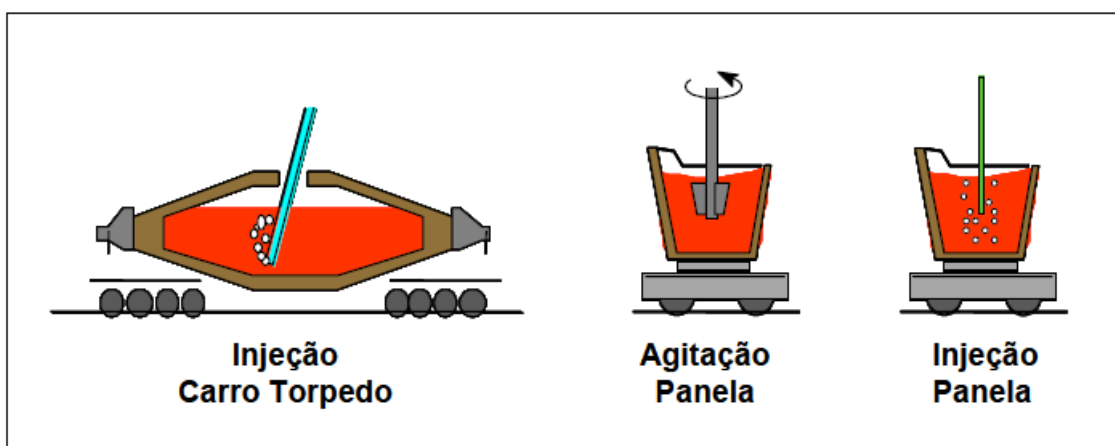


Figura 3.5. Processo de Dessulfuração de Gusa Líquido (Barão, 2014)

3.3.1. Dessulfuração em Carro Torpedo

Bhattacharya et al. (2015) descreveram o carro torpedo como um vaso cilíndrico alongado, que é utilizado em usinas siderúrgicas para transporte de gusa líquido de altos-fornos para a aciaria, e que pode ser utilizado para realizar o processo de dessulfuração. A Figura 3.6 apresenta um carro torpedo.



Figura 3.6. Carro Torpedo (Foto Interna – ArcelorMittal Monlevade)

Barão (2014) descreve que os processos de dessulfuração de gusa em estação de tratamento antes da aciaria são realizados no próprio vasilhame de transporte do ferro-gusa (carro torpedo), que é deslocado para a estação de dessulfuração, onde um processo de injeção de material dessulfurante é realizado dentro do banho metálico através de lança de injeção.

Bhattacharya et al. (2015) afirmaram que, no processo de dessulfuração em torpedo, uma lança com vários furos é introduzida no banho metálico através da abertura superior do torpedo, injetando partículas de agentes dessulfurantes juntamente com um gás de arraste. Dessa forma, o agente dessulfurante (normalmente a base de carbureto de cálcio, cal ou magnésio), consegue se misturar com o ferro-gusa líquido através da superfície do gás de arraste, reagindo com o enxofre formando sulfetos que serão retidos na escória. A figura 3.7 ilustra esquematicamente o processo de injeção de dessulfurante em carro torpedo.

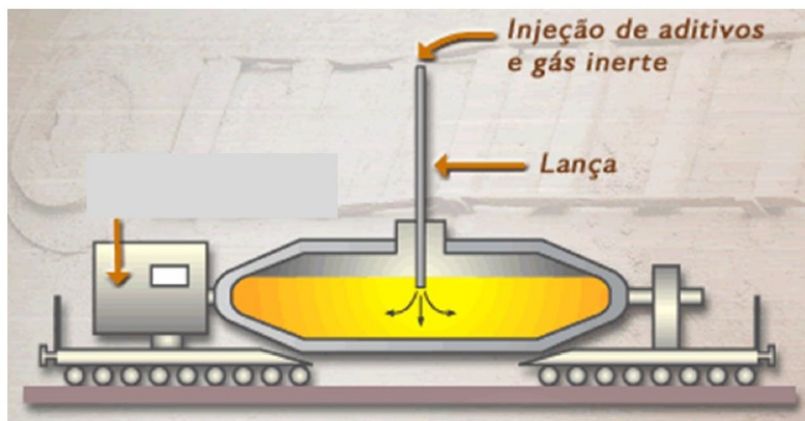


Figura 3.7. Dessulfuração de gusa em carro torpedo (Barão, 2014)

Utilizando simulações computacionais através do software ANSYS Fluent, Bhattacharya et al. (2015) verificaram a existência de zonas mortas devido à geometria do carro torpedo, ou seja, existem regiões nos extremos dos carros torpedos em que os materiais dessulfurantes têm uma certa dificuldade de alcançar, gerando assim uma perda de eficiência no processo. A figura 3.8 ilustra a presença de zonas mortas no processo de dessulfuração em torpedo, através do cálculo dos vetores de velocidade após um certo tempo de injeção, que demonstram claramente menores velocidades nas extremidades do torpedo.

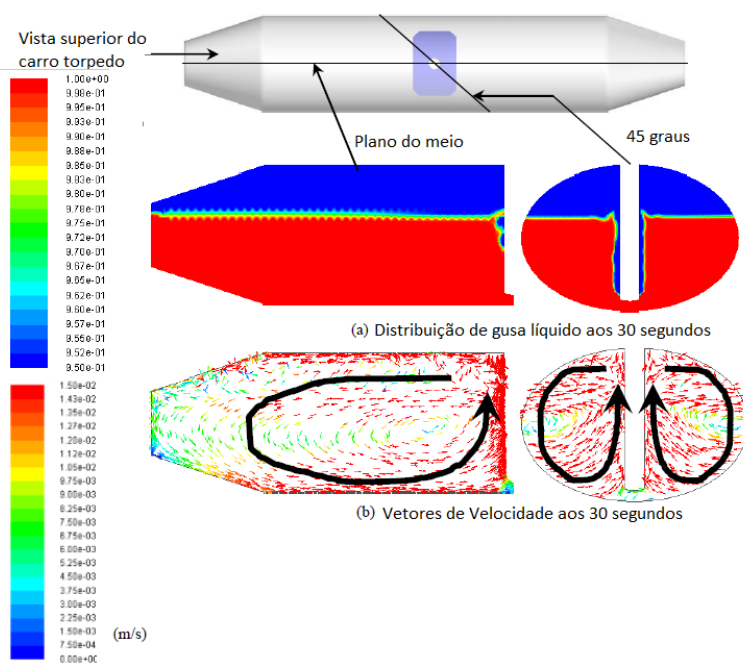


Figura 3.8. a) Distribuição de gusa líquido aos 30s b) Vetores de velocidade aos 30 segundos (Bhattacharya, 2015).

Dessa forma, pode-se concluir que o tratamento em carro torpedo, apesar da sua facilidade por ser realizado no mesmo recipiente do transporte de gusa e relativa simplicidade no processo, possui a presença de zonas mortas, o que pode prejudicar o tratamento de gusa em torpedo.

3.3.2. Dessulfuração de Gusa em Panela – Kanbara Reactor (KR)

O processo de dessulfuração via Kanbara Reactor (KR) foi desenvolvido em 1965, no Japão pela Nippon Steel. De acordo com Schrama et al. (2017), o processo tem um custo relativamente baixo, pois utiliza cal fina e fluorita (aproximadamente 5%) para realizar a dessulfuração. A operação de dessulfuração nesse tipo de reator ocorre através de um *impeller* rotativo que imerge no banho a aproximadamente 1/3 da profundidade da panela, e rotaciona entre 60 e 150 rpm, adicionando o material durante essa movimentação.

Segundo Kirmse (2006), o KR utiliza o princípio da agitação mecânica do ferro-gusa líquido, para provocar o contato do material dessulfurante com o líquido, aumentando a eficiência do processo. Barron, Medina e Reyes (2020) descreve o processo de dessulfuração via KR, em que as partículas de cal adicionadas e potencializadas com a rotação do *impeller* a aproximadamente 100rpm, reagem com o enxofre dissolvido no ferro-gusa, gerando sulfeto de cálcio (CaS), que será removido através de uma escória acima do banho metálico. A figura 3.9 mostra esquematicamente uma estação de tratamento de gusa com a tecnologia do KR.

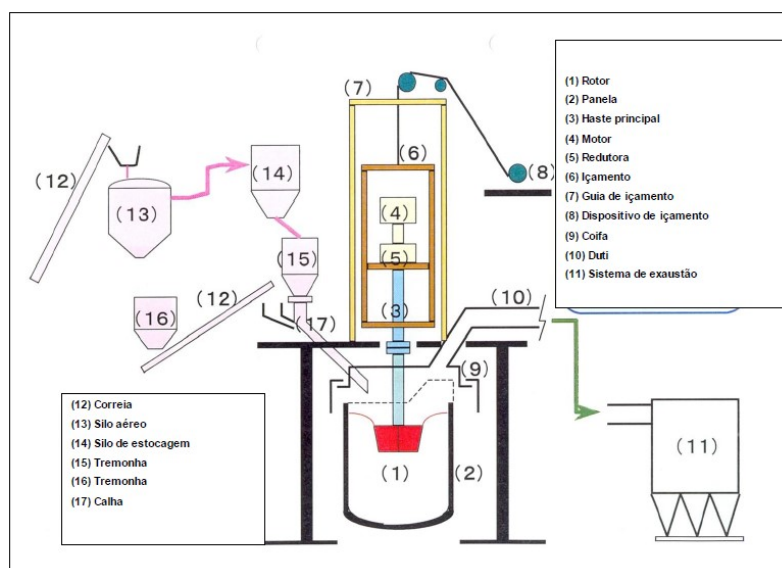


Figura 3.9. Dessulfuração de Gusa Por Agitação Mecânica “KR” (Barão, 2014)

3.3.3. Dessulfuração de Gusa Por Mono Ou Co-Injeção

Moreira (2018) observou que a dessulfuração do ferro-gusa antes do refino pode ser realizada no carro torpeda, ou na panela de transferência do ferro-gusa para o convertedor. Segundo Barão (2014), a dessulfuração no carro torpeda tem a eficiência prejudicada por falta de homogeneização e presença de zonas mortas em suas extremidades, enquanto a dessulfuração em panela possui melhor eficiência devido à geometria cilíndrica e maior altura de gusa no reator durante o processo de dessulfuração.

Deo et al. (2005) afirmaram agentes dessulfurantes em pó como carbureto de cálcio, magnésio ou cal calcítica podem ser adicionados individualmente (mono-injeção) ou em misturas entre eles (co-injeção), juntamente com um gás de arraste inerte, que tem como função o transporte do material dessulfurante através da tubulação e da lança até o ponto mais inferior possível da panela, e prover agitação ao banho metálico.

Com base nesse cenário, a ArcelorMittal Monlevade realizou no ano de 2017 um investimento para a instalação de uma nova estação de dessulfuração em panela, para substituir o antigo equipamento de dessulfuração que era em carro torpeda, e dessa forma, conseguir teores de enxofre mais baixos no ferro-gusa, e consequentemente no aço.

O processo consiste em uma co-injeção de CaO ou CaC_2 juntamente com magnésio diretamente no ferro-gusa líquido, através de uma lança refratária no ponto mais próximo possível do fundo da panela. Finardi (1997) descreve o processo de injeção de insumos no ferro líquido como relativamente simples, em que as partículas sólidas são carregadas por gás inerte, sendo introduzidas dentro do banho metálico.

O sistema de injeção de CaO/CaC_2 consiste em um vaso de injeção convencional pressurizado e que, através de uma válvula controladora, injeta a quantidade necessária de material de maneira pneumática. Já o sistema de injeção de magnésio é o diferencial do equipamento, e Kluge e Bruckner (2014) o descreveram como baseado em uma bomba volumétrica dosadora, que responde imediatamente aos *setpoints*, possuindo uma maior flexibilidade e estabilidade durante o tratamento, aumentando assim a eficiência. Essa tecnologia está presente há muitos anos na ThyssenKrupp Steel (Duisburg). A Figura 3.10 ilustra o *layout* da estação de dessulfuração em panela da ArcelorMittal Monlevade.

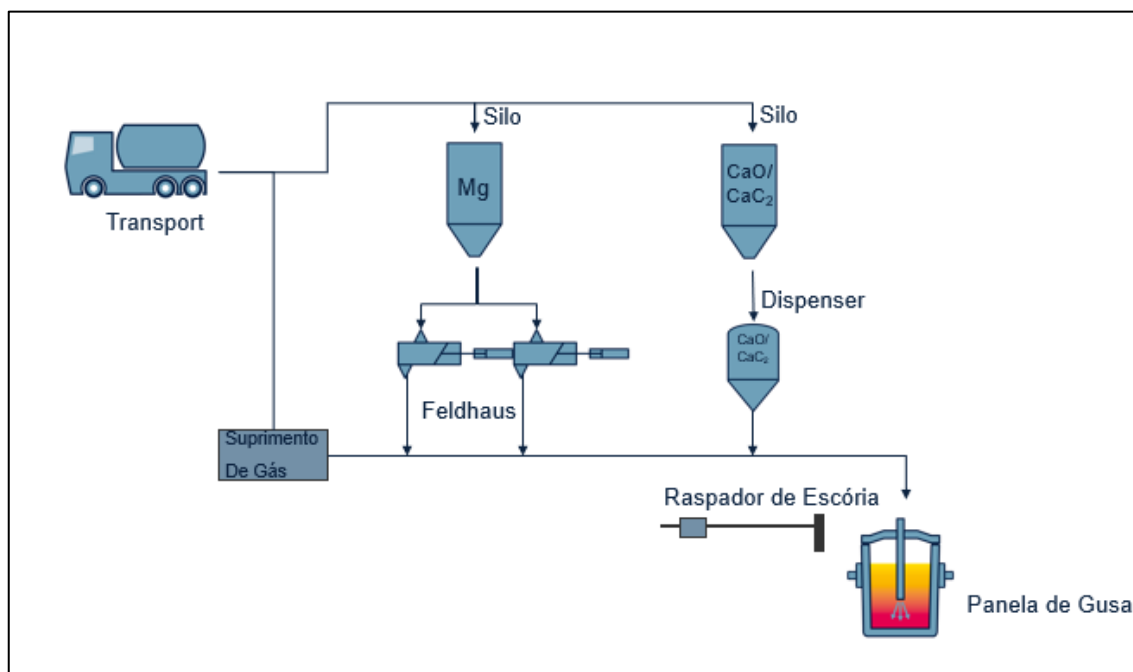


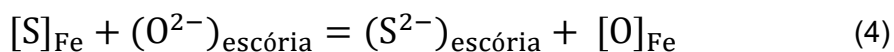
Figura 3.10 - Layout da Estação de Dessulfuração em Panela – ArcelorMittal Monlevade (Fonte: Treinamento Interno/Primetals Technologies – Estação de Dessulfuração em Panela, 2017)

Schrama e Berg (2015) descreveram o processo de co-injeção como extremamente eficiente, pois o magnésio possibilita uma dessulfuração rápida pois causa uma maior

turbulência no banho devido sua evaporação instantânea, e juntamente com a turbulência causada pelo gás de arraste, possibilita uma melhor distribuição dos dessulfurantes ao longo da panela.

3.4. Termodinâmica da Dessulfuração do Gusa Líquido

Schrama et al. (2017) afirmam que, independentemente de onde se dá o processo de dessulfuração, ela é baseada nas mesmas equações químicas. A remoção do enxofre é baseada no princípio de se mover o enxofre dissolvido do metal líquido para a escória, que forma uma fase separada do metal. A equação 4 descreve a transferência do enxofre do metal para a escória.



A constante de equilíbrio (K_1) é expressa pela equação 5:

$$K_1 = \frac{a_{[O]} \cdot a_{S^{2-}}}{a_{[S]} \cdot a_{O^{2-}}} \quad (5)$$

Onde a_x representa a atividade do elemento na escória ou metal líquido, o que significa que para a máxima remoção de enxofre, deve-se minimizar a atividade de oxigênio no banho metálico. Dessa forma, conclui-se que para se ter uma grande eficiência no processo de dessulfuração, é necessária uma atmosfera o menos oxidante possível, o que no processo siderúrgico industrial, tem-se nas etapas anteriores ao processo de refino primário em aciaria, onde é mandatória a adição de oxigênio para essa operação.

Além disso, Kirmse (2006), citando Wilson e Mclean (1980), apresenta a figura 3.11, que demonstra a influência de alguns elementos no coeficiente de atividade henriana do enxofre $[fs]$, onde consegue-se perceber que o carbono e silício aumentam o coeficiente de atividade do enxofre. Dessa forma, é mais uma evidência da maior eficiência do processo de dessulfuração em gusa líquido em comparação com o processo de refino primário, visto que o teor de carbono é diminuído em cerca de cem vezes ao se comparar o ferro-gusa com o aço líquido, e o silício presente no ferro-gusa líquido é quase totalmente transformado em sílica durante a oxidação causada pelo sopro de oxigênio.

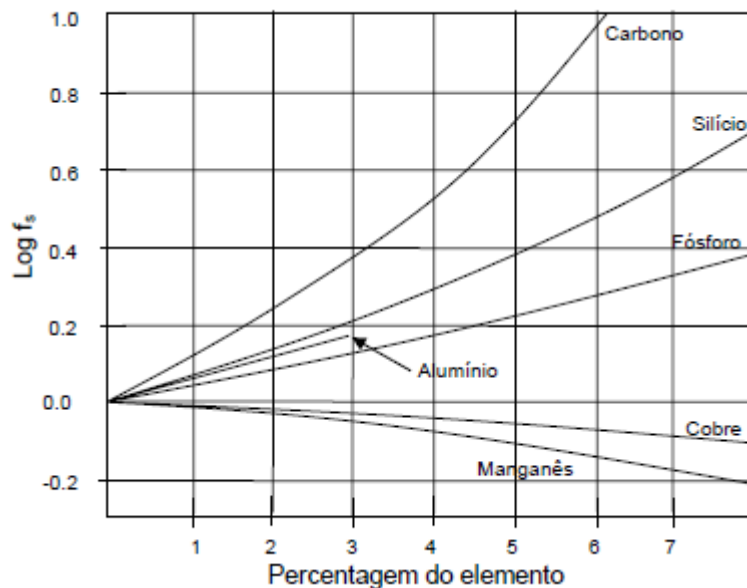


Figura 3.11. Influência de elementos de liga no coeficiente de atividade henriana do enxofre em ligas de ferro e aço (Kirmse, 2006 citando Wilson, 1980).

Apesar da maior atividade do enxofre no ferro-gusa líquido devido aos coeficientes de interação positivos dos elementos presentes em sua composição química, há a necessidade da inserção de materiais básicos que consigam reagir com o enxofre e formar sulfetos, que posteriormente estarão agregados na escória. A figura 3.12 é uma parte do diagrama de Ellingham-Richardson para sulfetos, expondo quais seriam os elementos que teriam uma maior propensão a reagir com o enxofre e consequentemente formar sulfetos que serão removidos do banho metálico.

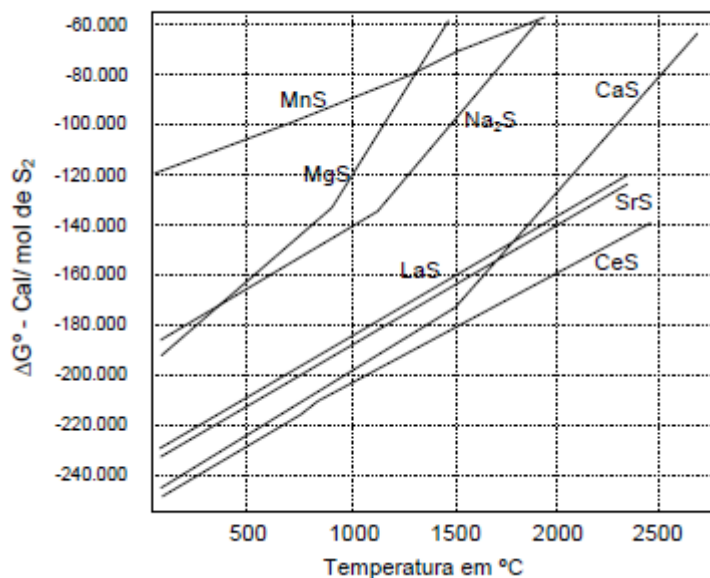


Figura 3.12. Energia Livre de Formação de Sulfetos (Kirmse, 2006 citando Wilson e Mclean (1980).

Segundo Kirmse (2006), apesar do diagrama acima ter sido construído para elementos e sulfetos puros, ou seja, numa condição fora da realidade, pode-se validar a conclusão de que elementos como Cálcio, Magnésio e Sódio possuem uma tendência a formar sulfetos em temperaturas inferiores a 1500 graus celsius. Outros elementos como o cério, lantânio e estrôncio também possuem essas características, entretanto esses são elementos raros, e conseqüentemente de alto valor comercial, não sendo apropriados para a utilização em escala industrial. Já os dessulfurantes a base de sódio, como por exemplo a barrilha (Na_2CO_3), segundo Leite (2015) citando Finardi (1997), têm seu uso reduzido pois durante sua utilização para dessulfurar são formados vapores de sódio, que são bastante agressivos ao ser humano, e as partículas de óxido de sódio formadas são carregadas pelo ar, irritando a pele humana.

Com isso, os materiais dessulfurantes mais adequados para serem utilizados devem ser a base de cálcio, magnésio, sendo majoritariamente utilizadas misturas a base de óxido de cálcio (CaO), magnésio metálico apassivado, e carbureto de cálcio (CaC_2).

3.4.1. Materiais Dessulfurantes

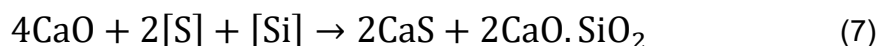
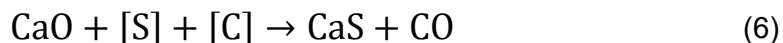
Segundo Schrama e Berg (2015), os reagentes utilizados nos processos de dessulfuração em panela e torpedo são sempre misturas a base de cal calcítica, carbureto de cálcio e magnésio, que são adicionados no banho metálico através de um gás de arraste, normalmente nitrogênio, devido a seu custo ser o mais baixo entre as opções.

Kirmse (2006) afirma que as misturas dessulfurantes para o processo, seja em panela ou torpedo, devem ser compostas por um agente dessulfurante, um agente desoxidante e um fundente, de acordo com as práticas e características de cada um dos processos.

A ArcelorMittal Monlevade utiliza hoje misturas a base de cal, carbureto de cálcio e magnésio em seus processos de dessulfuração. A seguir serão exploradas as características e reações envolvidas quando da utilização de cada um dos dessulfurantes.

3.4.1.1. Cal calcítica

Segundo Gadson e Han (2010), devido ao seu baixo custo e alta disponibilidade, a cal calcítica sempre foi importante no processo de dessulfuração. MAGNELOV (2014) cita dois tipos diferentes de equações para a dessulfuração via cal calcítica, sendo a primeira (6) a predominante para gusa com baixo teor de silício, e a segunda (7) para gusa com alto teor de silício.



Gadson e Han (2010) explicitaram que, durante o processo de dessulfuração, as partículas de cal são cobertas por camadas de dois precipitados, o Sulfeto de Cálcio (CaS) e o Silicato de Cálcio ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), conforme ilustra a figura 3.13.

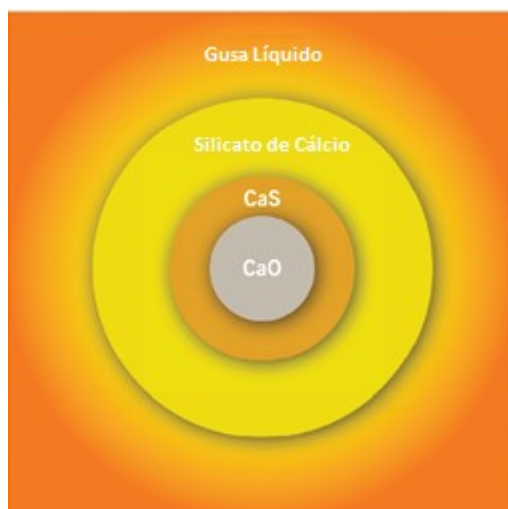


Figura 3.13 – Reações da Cal e Seus Produtos (Gadson e Han, 2010)

Dessa forma, percebe-se que as partículas de cal não conseguem reagir totalmente com o enxofre proveniente do ferro-gusa, devido à formação dessas duas camadas. Para minimizar o efeito desse fenômeno, procura-se trabalhar com a cal com granulometrias baixas, inferiores a 45 micrometros, de maneira a maximizar as reações de dessulfuração.

3.4.1.2. Carbureto de Cálcio

Kirmse (2006) descreve o carbureto de cálcio como um material extremamente eficiente do ponto de vista de dessulfuração, entretanto sua utilização deve ser considerada avaliando alguns pontos, como por exemplo o custo que a sua utilização acarretará ao processo, e se a instalação de dessulfuração é preparada para o controle desse material, visto que ele em contato com a água pode gerar o gás acetileno, que é explosivo.

MAGNELOV (2014) descreve a reação de dessulfuração via carbureto de cálcio na equação 8.



Como as misturas a base de carbureto de cálcio também contêm cal, as reações 6 e 7 também ocorrem quando da utilização deste insumo.

Rodríguez et al. (2002), citando Talballa, Tojan e Brockway (1976)., comenta que na temperatura do ferro-gusa (aproximadamente 1350°C), o carbureto de cálcio parcialmente se dissocia em vapor de cálcio e grafite sólido. Esse vapor de cálcio reage com o enxofre dissolvido no metal líquido e forma uma camada de sulfeto de cálcio ao redor dessa partícula de grafite, que vai se tornando espessa até que o vapor de cálcio presente próximo a partícula de grafite não consiga mais reagir com o enxofre dissolvido no ferro-gusa, diminuindo a velocidade de reação.

Segundo Schrama e Berg (2015), apesar do carbureto de cálcio ser em média três vezes mais caro que a cal, sua reação de dessulfuração ocorre cerca de oito vezes mais rápido, o que minimiza o tempo de tratamento utilizando-o em conjunto com o magnésio, quando comparado a utilização de cal e magnésio. Outra vantagem é que ele pode ser utilizado para mono-injeção, em caso de alguma necessidade de processo. Em média, o processo com carbureto de cálcio e magnésio é mais rápido e barato que o com cal e magnésio, pois a utilização de carbureto permite a minimização da utilização de magnésio (entre 40 e 45% de redução), que é um insumo com preço extremamente elevado.

3.4.1.3. Magnésio

Segundo Schrama et al. (2017), o magnésio é utilizado somente para pré-tratamento de gusa, e não utilizado nas práticas de dessulfuração de aço. A temperatura de vaporização do magnésio é próxima de 1105°C, e quando entra em contato com o ferro-gusa líquido (temperatura entre 1250 e 1450°C), ele vaporiza.

MAGNELOV (2014) afirma que o enxofre é removido pelo vapor de magnésio na superfície de suas bolhas, de acordo com a reação 9. Além dessa reação superficial nas bolhas de magnésio, ocorre também a reação do elemento dissolvido no banho de acordo com a equação 10.



Pode-se utilizar o magnésio para ser o único agente dessulfurante, nos processos conhecidos como “Magnesium Mono Injection – MMI”, mas devido ao custo elevado do

material, da reação extremamente forte, que ocorre durante a injeção e problemas relativos a resulfuração, essa prática não é aplicada com frequência.

A resulfuração ocorre pois o MgS em contato com o ar ambiente, reage com o oxigênio presente formando óxido de magnésio, conforme a equação 11. A figura 3.14 ilustra o diagrama de Ellingham-Richardson comparando as energias livres de formação do óxido e sulfeto de magnésio, mostrando uma maior espontaneidade para a formação do óxido de magnésio, explicando a ocorrência da resulfuração. Apesar desse tipo de diagrama ser usado para o estado padrão e não para soluções, ele sugere que a formação do MgO considerando as espécies no estado padrão possui uma variação de energia livre padrão mais negativa do que a formação do MgS também no estado padrão de referência. Este fato sugestiona a maior estabilidade do MgO em comparação ao MgS a uma mesma temperatura.

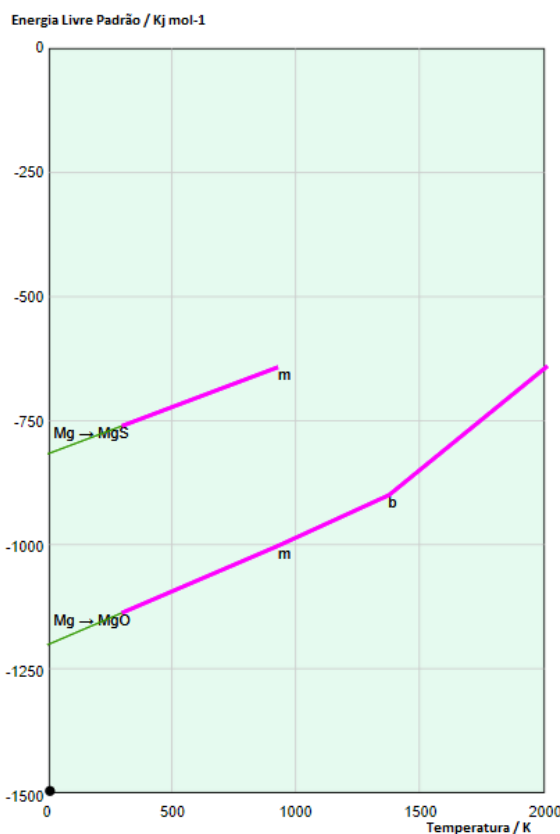
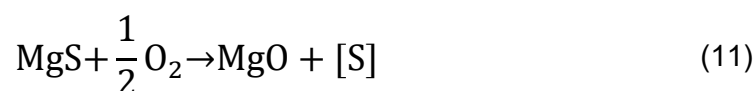


Figura 3.14- Diagrama de Ellingham-Richardson relativo aos sulfetos e óxidos de magnésio (Fonte:

https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.html)

Dessa forma, pode ocorrer a reversão de enxofre para o banho metálico. Para evitar esse tipo de ressulfuração, normalmente o magnésio é adicionado ao metal líquido em conjunto com alguma fonte de cálcio, seja a própria cal calcítica ou o carbureto de cálcio, pois dessa forma, segundo YANG (2005), o MgS é transformado em um sulfeto mais estável, o CaS, de acordo com a equação 12. Essa comparação entre a estabilidade dos dois sulfetos também pode ser verificada no diagrama presente na figura 3.14.



3.5. Modelamento Matemático – Simulações Fluidodinâmicas

De acordo com Liu et al. (2010), nas últimas décadas a fluidodinâmica e o tempo de mistura em uma panela com injeção de gás inerte, que é o que ocorre no processo de dessulfuração em panela, foram simulados via modelamentos físicos e simulações numéricas.

Visuri et al. (2019) destacam a importância de simulações do processo de dessulfuração de gusa para seu completo entendimento, com todos os fenômenos inerentes à remoção de enxofre.

Tripathi et al. (2017) afirma que para a máxima eficiência do processo de dessulfuração de gusa, as partículas devem ser distribuídas na panela de modo mais amplo possível, de maneira a maximizar a área interfacial entre o metal e as partículas.

3.5.1. Simulação do Tempo de Mistura

Tripathi et al. (2017) e Bhattacharya et al. (2015) utilizaram metodologia similar para simular o comportamento fluidodinâmico do ferro-gusa em determinadas situações de tratamento utilizando ambos o software ANSYS Fluent, de modo a realizar modelos considerando geometrias tridimensionais (3-D), que consigam descrever o comportamento fluidodinâmico do processo.

Para a definição do tempo de mistura e de como obtê-lo, Tripathi et al. (2017) afirma que, quando o campo de fluxo atinge um estado quase estacionário, um traçador com as mesmas propriedades do ferro-gusa líquido deve ser introduzido em um local pré-

determinado, por exemplo, lateralmente a lança. Após isso, são resolvidas as equações de transporte transientes, que possuem termos de convecção e difusão. Para avaliar o tempo de mistura, a concentração do traçador é monitorada através da simulação em vários locais do reator. Para cada etapa, um índice M é definido e calculado. Esse valor é relacionado ao desvio padrão da concentração do traçador e é dado pela equação 13.

$$M(\%) = \left(1 - \frac{s}{s_0}\right) * 100 \quad (13)$$

Onde s_0 é o desvio padrão da concentração do traçador no $t=0$.

Segundo Bhattacharya et al. (2015), de uma perspectiva da fluidodinâmica, uma boa mistura dos gases no banho metálico assegura uma dispersão uniforme dos agentes dessulfurantes no banho metálico, garantindo assim uma boa remoção de enxofre através de uma renovação contínua do ferro-gusa da superfície, fazendo com que materiais dessulfurantes novos possam estar sempre chegando uniformemente ao banho metálico, maximizando a reação.

Para avaliar o tempo de mistura, o traçador é adicionado no fluido, e sua variação de concentração é monitorada em vários pontos do banho metálico. Com o passar do tempo a concentração do traçador se torna uniforme, o que indica que o processo de mistura está quase concluído. À medida que o traçador se espalha, o índice de mistura aumenta assintoticamente, de maneira a se aproximar de um percentual de 100%.

Dessa forma, a condição que atinge o processo de mistura em menos tempo, sugere o atingimento de uma dispersão uniforme dos agentes dessulfurantes no banho metálico, possibilitando uma melhor remoção do enxofre.

Para a construção do modelo e permitir a avaliação das condições de processo pré-estabelecidas, foram definidas algumas premissas e equações que se aplicam ao contexto desse processo.

3.5.1.1. Conservação da Massa

A equação relativa à conservação da massa é descrita pela equação 14, considerando um sistema monofásico. Equações semelhantes podem ser propostas quando se

considera outras fases, incluindo as frações de cada fase em um dado elemento de volume.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U) = 0 \quad (14)$$

Onde ρ é a densidade, t o tempo e U o vetor do campo de velocidades do fluido.

3.5.1.2. Equação de Conservação de Quantidade de Movimento

As equações de conservação de quantidade de movimento normalmente utilizadas para simulações desse tipo são descritas em 15 e 16.

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V} \cdot \vec{V}) = -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau} + \rho \bar{g} + F \quad (15)$$

Onde p é a pressão estática, τ é o tensor de tensões que é descrito pela equação 16, ρg e F são as forças gravitacionais e externas ao corpo.

$$\bar{\tau} = \mu [(\nabla \vec{V} + \nabla \vec{V}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{V} I] \quad (16)$$

Onde μ é a viscosidade do material, τ , é o tensor unitário, e o segundo termo exposto no lado direito da equação é o termo relativo a dilatação volumétrica.

3.5.1.3. Modelo de Turbulência

Segundo Tripathi et al. (2017), devido à presença de zonas de recirculação com alto número de Reynolds no domínio, o modelo k - ϵ é pertinente, sendo que ele é baseado em um modelo de equações de transporte para energia cinética de turbulência (k) e taxa de dissipação da energia cinética de turbulência (ϵ). Segundo Bhattacharya et al. (2015), esse modelo é muito utilizado devido à sua robustez e economia. Ele se baseia em um modelo semiempírico, fundamentado nas equações de transporte para a energia de turbulência, conforme as equações 17 e 18.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_j) \\ = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_M \\ + S_K \end{aligned} \quad (17)$$

$$\mu_t = C_\mu \rho \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (18)$$

A geração de energia cinética e força de empuxo são expressas pelas equações 19 e 20.

$$G_k = -\overline{\rho u'_i u'_j} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \quad (19)$$

$$G_b = \beta g_i \frac{\mu_t}{Pr_t} \frac{\partial x_i}{\partial T} \quad (20)$$

A taxa de dissipação turbulenta ε é expressa por 21

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \varepsilon u_i) \\ = \frac{\partial y}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + \rho C_1 S_\varepsilon \\ - \rho C_2 \frac{\varepsilon^2}{k + \sqrt{\nu \varepsilon}} + C_1 \varepsilon \frac{\varepsilon}{k} C_{2\varepsilon} G_b + S_\varepsilon \end{aligned} \quad (21)$$

onde as equações são em relação à direção x_j . G_k é a geração de energia cinética devido aos gradientes de velocidade média. G_b é a geração de turbulência devido ao empuxo, Y_M representa a contribuição sobre a dilatação flutuante na turbulência compressiva para a taxa de dissipação geral. S_k e S_ε são os termos definidos pelo usuário, que foram definidos como zero nesse modelamento.

3.5.1.4. Modelo Multifásico

O modelo multifásico leva em conta várias fases tipo de domínio, sendo elas: metal líquido, escória e ar, além dos gases injetados. Para isso, é utilizado um modelo denominado *VOF Model (Volume of Fluid)*, que consegue simular as interfaces entre essas fases, incluindo a forma e a coalescência das partículas. Nesse caso, foram consideradas as fases ferro-gusa, nitrogênio e a escória presente no reator. Segundo Bhattacharya et al. (2015), esse modelo se baseia no fato de que dois ou mais fluidos não são inter penetrantes, e dessa forma, para cada volume de controle a soma do volume das frações de cada uma das fases deve ser igual a unidade.

3.5.1.5. Tempo de Mistura

Para avaliação do tempo de mistura, segundo Bhattacharya et al. (2015), quando o fluido alcança um estado quase estacionário, um traçador com as mesmas características do fluido em questão é introduzido na área de estudo. Dessa forma, se verifica a concentração dos traçadores ao longo do tempo em regiões de interesse.

As regiões de interesse de estudo da variação da concentração dos traçadores ao longo do tempo podem ser verificadas na figura 3.15.

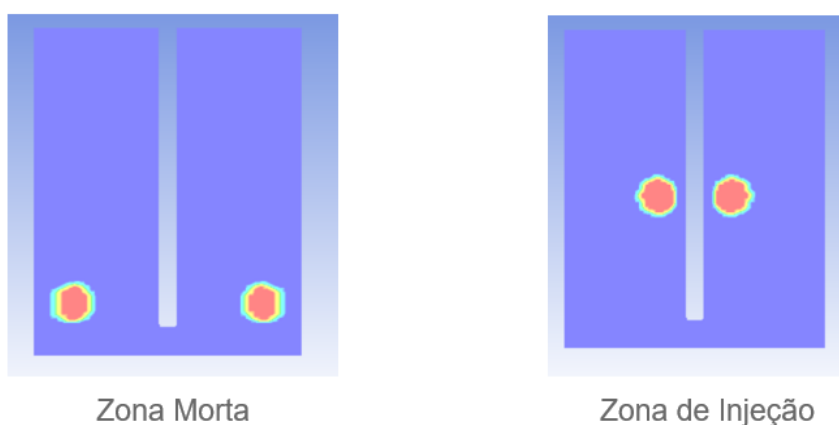


Figura 3.15. Zonas de Interesse de Avaliação do Percentual de Mistura (Fonte: Relatório Interno – ArcelorMittal 2020)

Os valores obtidos para o tempo de mistura variam de acordo com alguns parâmetros como a altura da lança e a vazão de gás de arraste. Esses parâmetros devem ser estudados de maneira a se determinar qual o conjunto mais adequado para minimizar

o tempo de mistura, visto que, quanto mais rapidamente se atinge a homogeneização do banho, maior a propensão a se ter um processo mais eficiente. É importante também avaliar o comportamento tanto nas regiões em que possivelmente o tempo de mistura será menor, ou seja, próximo da lança e no fluxo principal da injeção de material e gases, quanto nas possíveis zonas mortas.

4. METODOLOGIA

O estudo em questão foi desenvolvido em duas etapas principais, sendo a segunda realizada a partir dos resultados da primeira. Ao final, de maneira a se validar os resultados obtidos nos testes industriais, foi realizada uma abordagem estatística para validar a similaridade de duas condições de processo.

4.1. Simulação Computacional

Ekambara e Joshi (2003) observaram que aspectos fluidodinâmicos acerca de um sistema gás-líquido ainda eram pouco conhecidos, mesmo sendo esse tipo de processo amplamente utilizado na indústria. Dessa forma, o interesse nessa área cresceu muito recentemente, e diversos modelos fluidodinâmicos foram estabelecidos a partir de simulações computacionais.

No estudo em questão, em que foi simulado o comportamento do processo quando da adição de gás inerte por uma lança de injeção, houve o interesse em se determinar em quanto tempo é atingido o tempo de mistura que, segundo Ekambara e Joshi (2003), é o tempo que tipicamente é considerado como o necessário para que um rastreador, que é adicionado em algum local do modelo construído, leva para se atingir o grau de homogeneidade de interesse. A expectativa é de que quanto mais rápido for atingido esse grau de homogeneidade, mais eficiente é o processo de dessulfuração.

4.1.1. Premissas Utilizadas e Construção do Modelamento

O desenvolvimento do modelo seguiu as seguintes etapas:

1. Desenvolvimento de um modelo CFD em Ansys Fluent para simular a fluidodinâmica na panela;
2. Simulação numérica com os parâmetros a serem estudados (vazão de gás de arraste e posição da lança);
3. Comparação do tempo de mistura em cada uma das simulações visando minimizar o tempo de processo.

A descrição do modelo desenvolvido é apresentada esquematicamente na figura 4.1.

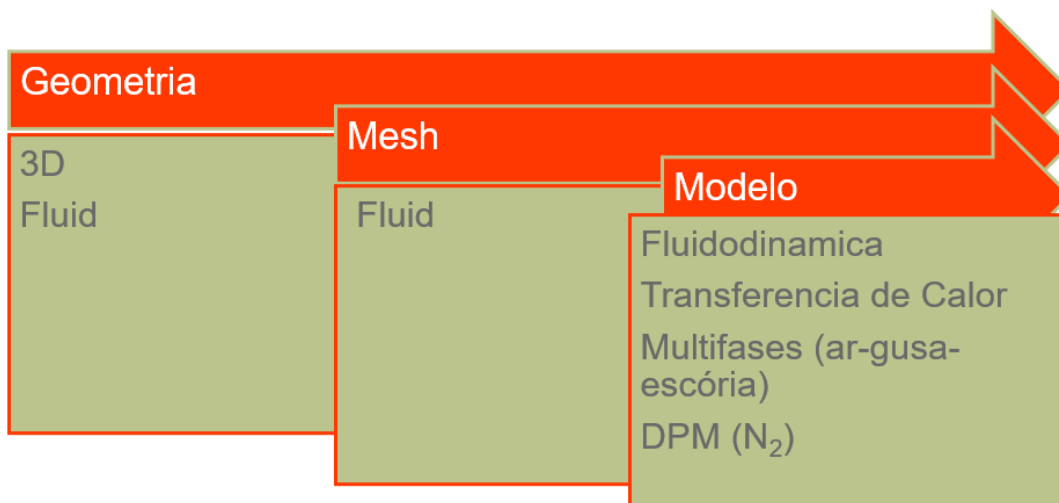


Figura 4.1. Descrição do Modelo Matemático Desenvolvido (Fonte: ArcelorMittal – Relatório Interno)

Para a realização das simulações, foram definidas as premissas a seguir, de maneira que, de acordo com as condições de processo, permitissem gerar condições que mais se aproximem do processo real.

- Modelo K-Épsilon para turbulência;
- Modelo VOF para simular diferentes fases (gusa, escória e ar);
- Modelo DPM (*Discrete Phase Model*) para as bolhas de nitrogênio.
- Diâmetros das partículas (bolhas) = função da pressão hidrostática;
- Densidade das partículas (bolhas) = função da pressão hidrostática;
- Cálculo do tempo de mistura conforme equação 13, avaliando tanto as zonas de injeção quanto uma possível zona morta.

A figura 4.2 ilustra a geometria utilizada no modelamento, que foi desenvolvida a partir das condições de processo da ArcelorMittal Monlevade, e a malha a ser utilizada que conta com cerca de 1 milhão de células. Para o estudo em questão, não foi realizado um estudo de independência da malha pois ele já havia sido feito para estudos similares performados pelo centro de pesquisas da ArcelorMittal Maizières, em que havia sido confirmada a hipótese de que não existe efeito da malha sobre o modelamento.

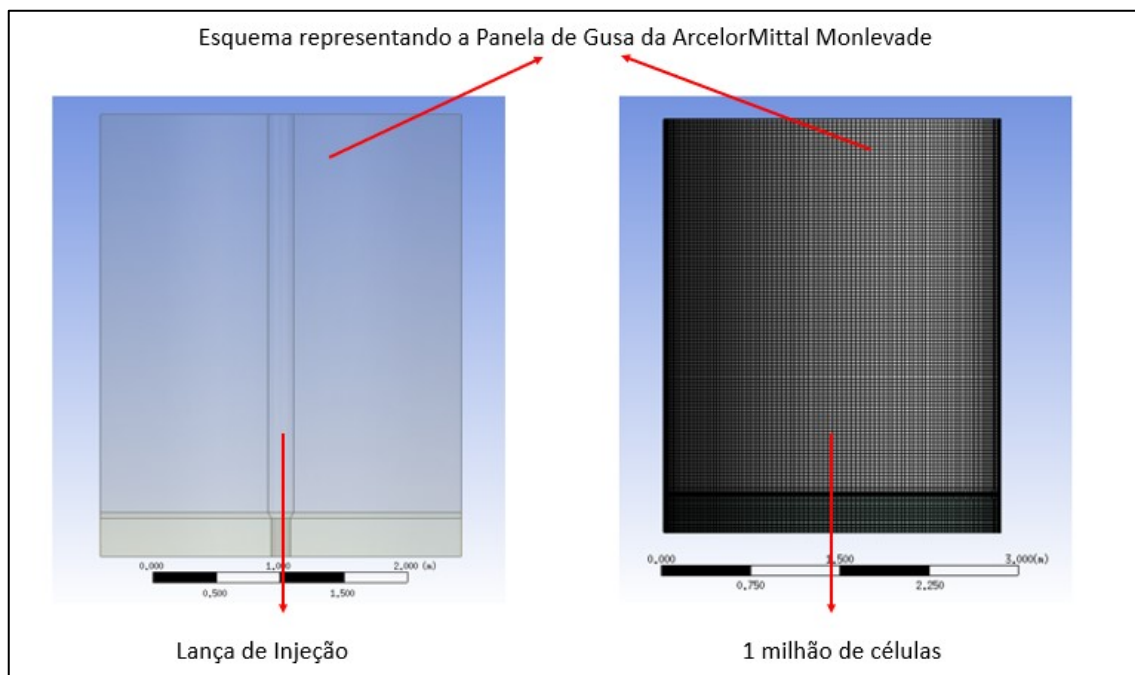


Figura 4.2 - Geometria e Malha a serem utilizadas nas simulações (Fonte: ArcelorMittal Maizières)

A figura 4.3 ilustra o sistema considerado, que foi multifásico e composto por gusa líquida, escória, e ar atmosférico, além do gás a ser injetado.

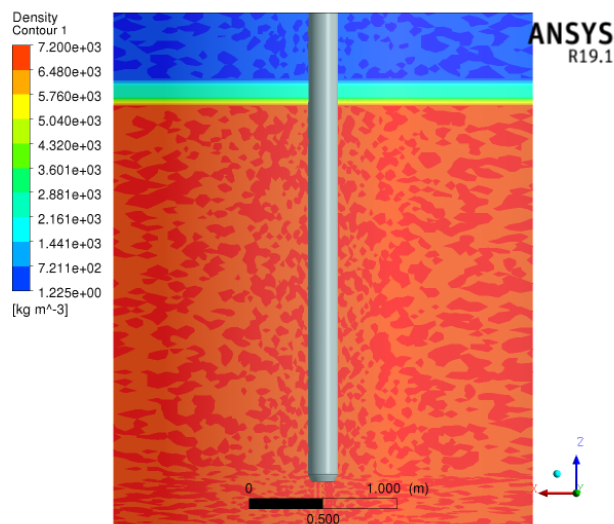


Figura 4.3. Sistema Gusa-Escória-Ar a ser considerado (Fonte: ArcelorMittal Maizières)

4.1.2. Condições de Contorno

As condições de contorno adotadas para a construção do modelo serão apresentadas a seguir. Além disso, a figura 4.4. ilustra o ponto de entrada do sistema (bico da lança) e saída (superfície da panela de gusa). A injeção de gás se dá através de uma lança que possui duas saídas laterais em 90° com o corpo da lança. A posição dessa lança foi objeto de estudo deste trabalho, buscando se alcançar o conjunto de altura de lança e vazão de gás ótimos de maneira a se obter o processo mais eficiente.

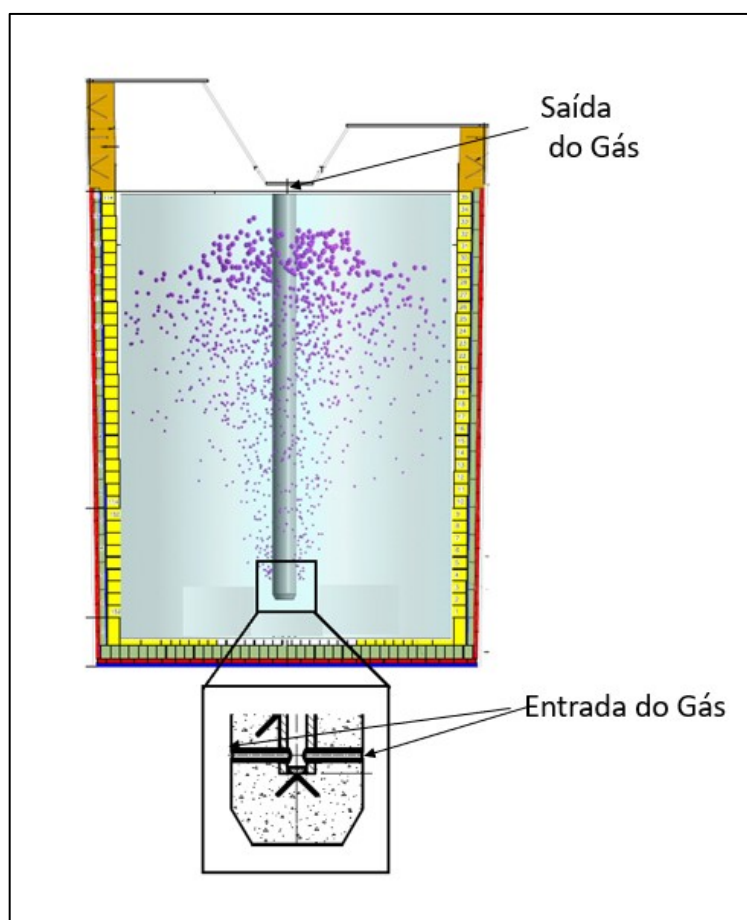


Figura 4.4. Entradas e saídas de gases no sistema em questão (Fonte: ArcelorMittal Monlevade)

As demais condições de contorno aplicáveis a esse problema são:

- Condição de não escorregamento nas paredes do reator e nas paredes da lança de dessulfuração, ou seja, a velocidade do fluido é zero nessas regiões;
- Entrada dos gases (*inlets*) pela lança de injeção refratária de maneira uniforme nos dois orifícios com vazões a serem variadas de acordo com a matriz de testes, mas convertidas para vazão mássica (kg/s);
- Diâmetro inicial das bolhas de 4mm, a partir do nível dos bicos de injeção;
- Pressão de saída de 1bar, levando em conta a superfície superior da panela;
- Em relação as dimensões da panela, lança e orifícios de saída, devido confidencialidade industrial não é possível especificar neste trabalho;
- Todas as simulações realizadas no regime transiente;
- O passo de tempo utilizado foi de 0,01 segundos;
- Critério de convergência utilizado: Residual <0,001.

Além das condições de contorno, foram determinadas as seguintes propriedades para os materiais utilizados na simulação:

- Densidade do Ferro Gusa Líquido: 7000kg/m³;
- Densidade Inicial do Nitrogênio: 0,3kg/m³;
- Viscosidade do Ferro-Gusa Líquido: 0,006kg/m.s;
- Temperatura do Ferro-Gusa Líquido: 1500°C.

Para a realização dessas simulações, foram utilizados recursos computacionais robustos, com 112 processadores que levaram cerca de 24 horas para cada simulação.

4.1.3. Definição da Matriz de Testes

Além das premissas do modelo em si, foi necessária a determinação dos parâmetros a serem simulados, que devem respeitar as condições de processo e a possibilidade de se aplicar cada um dos parâmetros na instalação industrial. Não foram simuladas situações que não podem ser aplicadas ao processo, por não terem valor prático.

Dessa forma, foram definidos inicialmente 19 conjuntos de parâmetros de processo a serem simulados, sendo que dentre eles está a condição atual de processo. Os parâmetros variados foram:

- Altura da lança em relação ao fundo da panela;
- Vazão de gás;
- Avaliação inicial de uma possível alteração na geometria da lança;

A Tabela 4.1 descreve a matriz de testes utilizada nas simulações, com todos os conjuntos de parâmetros de processo

Tabela 4.1 – Matriz de Testes para Simulações (Fonte: ArcelorMittal Monlevade)

Altura da Lança (cm do fundo da panela)	Vazão de Gás (Nm³/h)	Vazão de Gás (Nm³/h)	Vazão de Gás (Nm³/h)
15	95		115
30	95	105*	115
60	95		115
90	95		115
120	95		115
150	95		115

**Situação Atual do Processo / Avaliação do perfil dos bicos da lança de injeção*

4.2. Etapa 2 – Realização de Testes Industriais

De posse dos resultados da etapa de simulação computacional, foram avaliados os melhores conjuntos de parâmetros de processo e a partir dessa definição, sendo implementados cada um deles na estação de dessulfuração por no mínimo 5 dias corridos (aproximadamente 130 corridas por configuração), a fim de se obter dados representativos para se realizar uma comparação assertiva.

Para se avaliar somente a influência dos parâmetros utilizados nas simulações e conseqüentemente dos tempos de mistura em questão, não foram alterados os parâmetros do software metalúrgico da estação, um modelo de nível 2 desenvolvido pela empresa fornecedora da estação de dessulfuração, que é utilizado para determinar as quantidades de material dessulfurante a ser injetado em suas respectivas taxas de injeção.

Dessa forma, a avaliação da eficiência do processo é determinada a partir da fração reagida do enxofre, que é dada pela equação (22):

$$\eta_s = \frac{\%S_i - \%S_f}{\%S_i} \times 100 \quad (22)$$

Sendo:

$\%S_i$ = Concentração inicial de enxofre (ppm)

$\%S_f$ = Concentração final de enxofre (ppm).

Para a análise não ser comprometida devido ao *mix* de produção, que pode variar consideravelmente dentro de um dado intervalo de tempo, as comparações relativas à eficiência do processo foram realizadas dentro dos mesmos grupos de aço, que possuem as mesmas exigências de enxofre e conseqüentemente os mesmos teores visados.

Os teores de enxofre iniciais e finais foram obtidos através de análises de combustão utilizando o aparelho LECO CS 230R, a partir de amostras de ferro-gusa obtidas através de amostradores "Usiline" da empresa Heraeus Electro-Nite.

4.3. Validação Estatística

A partir dos resultados de eficiência de dessulfuração nas diversas condições testadas, há a necessidade de se avaliar estatisticamente se os resultados estão adequados, e se a hipótese levantada é válida. Para isso, foi utilizado um teste de hipótese "T Student", que segundo Hirakata et al. (2019) é um método de verificar a veracidade de uma informação, ou seja, é uma regra para se aceitar ou rejeitar uma hipótese através dos dados apresentados para cada uma das diversas condições. No caso desse estudo, a hipótese a ser testada é a similaridade da eficiência de dessulfuração para as diferentes condições de processo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Simulações fluidodinâmicas foram realizadas de acordo com a matriz de testes descrita na tabela 4.1. A partir dos resultados encontrados, foram realizados testes industriais a fim de confirmar as hipóteses levantadas via simulação computacional. Os resultados são descritos e discutidos a seguir.

5.1. Avaliação da Geometria da Lança

Foi realizada a simulação inicialmente da situação atual do processo comparando-a com um processo com vazão de gás idêntica, somente se alterando a geometria da lança, de um modelo com a saída de gás perpendicular ao corpo da lança (gerando um ângulo de 90° entre elas), e uma lança em formato de Y, formando um ângulo de 120 graus com a vertical. A figura 5.1 apresenta esquematicamente o processo de dessulfuração atual da ArcelorMittal Monlevade, bem como a distribuição das velocidades na superfície dos fluidos na panela, ao redor da lança.

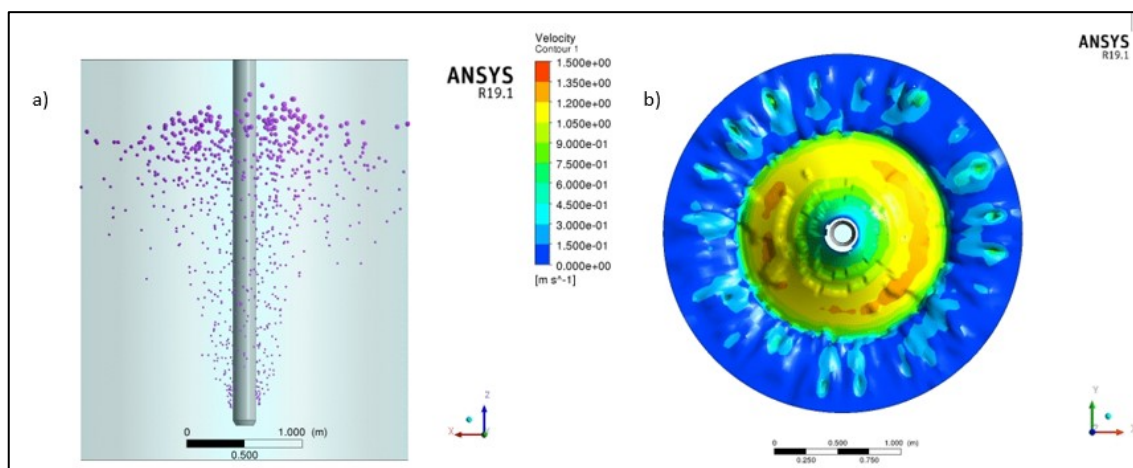


Figura 5.1 - Simulação do Processo Atual da Estação de Dessulfuração em Panela da ArcelorMittal Monlevade – a) visão do sistema ao injetar o gás. b) simulação vista superior da panela no momento de injeção

Já a figura 5.2 ilustra o campo de velocidades para as duas condições em questão, ou seja, para a lança padrão, em formato de “T” e para a lança em formato de “Y”.

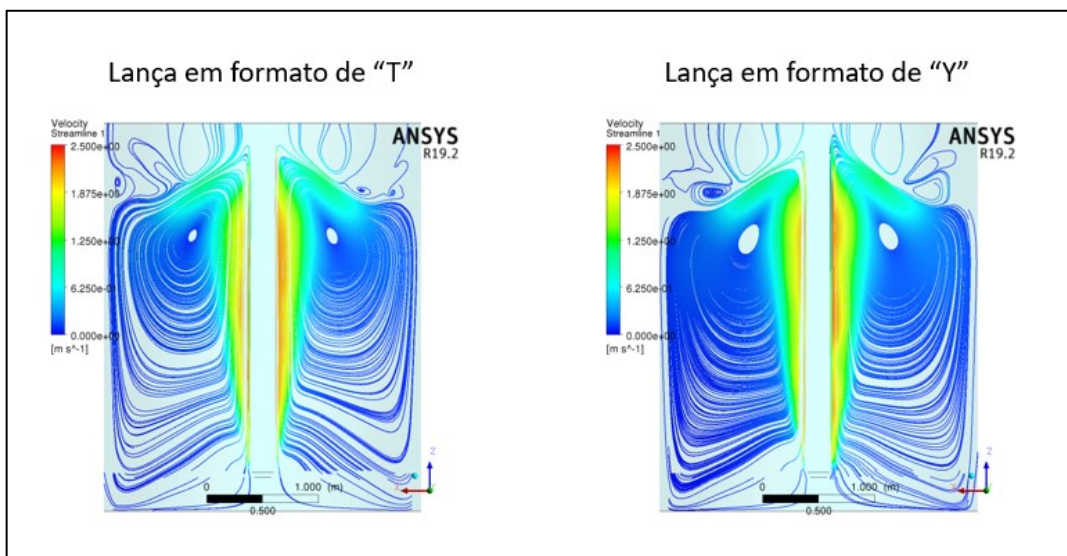


Figura 5.2 - Campo de Velocidades para duas condições do processo (Fonte: ArcelorMittal Maizières).

Além dessas duas simulações, foi simulado o tempo de mistura a partir da equação 13 para ambas as situações e os resultados são apresentados na Figura 5.3.

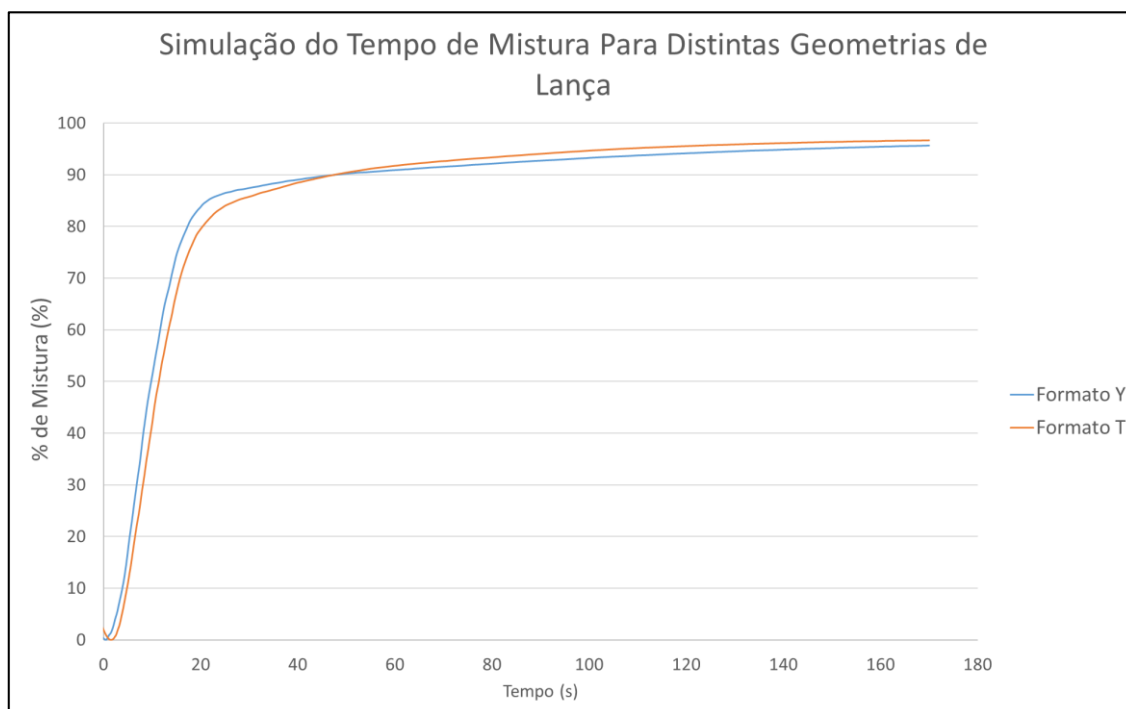


Figura 5.3- Simulação do Tempo de Mistura Para Distintas Geometrias de Lança (Fonte: ArcelorMittal Maizières)

De acordo com essa simulação, não é possível verificar alguma melhoria significativa para o tempo de mistura para a lança com o formato em Y, e após aproximadamente 40 segundos, a homogeneização do banho com a lança com o formato em T é maior que a lança em formato em Y. Devido a esse resultado, foi tomada a decisão de realizar os demais testes somente com a lança em formato T.

5.2. Simulações com Alterações das Vazões de Gás

Após a definição da manutenção do formato da saída da lança com o design em T a partir da simulação exposta em 5.1, visando uma melhor avaliação dos resultados, foi realizado um agrupamento de condições de acordo com a matriz de testes. A seguir serão apresentados e discutidos os tempos de mistura obtidos para as zonas de injeção e zonas mortas de acordo com a figura 3.15 para as condições de alta vazão de gás de arraste ($115\text{Nm}^3/\text{h}$), e para baixa vazão de gás de arraste ($95\text{Nm}^3/\text{h}$). Posteriormente será apresentado um comparativo entre os dois grupos de simulações. Nos gráficos a seguir, as distâncias em centímetro apresentadas no gráfico correspondem à distância entre a lança de injeção e o fundo da panela de gusa, ou seja, quanto menor o valor, mais próxima estará a lança do fundo do reator. A figura 5.4 ilustra esquematicamente a variação do posicionamento da lança em relação ao fundo da panela de gusa.

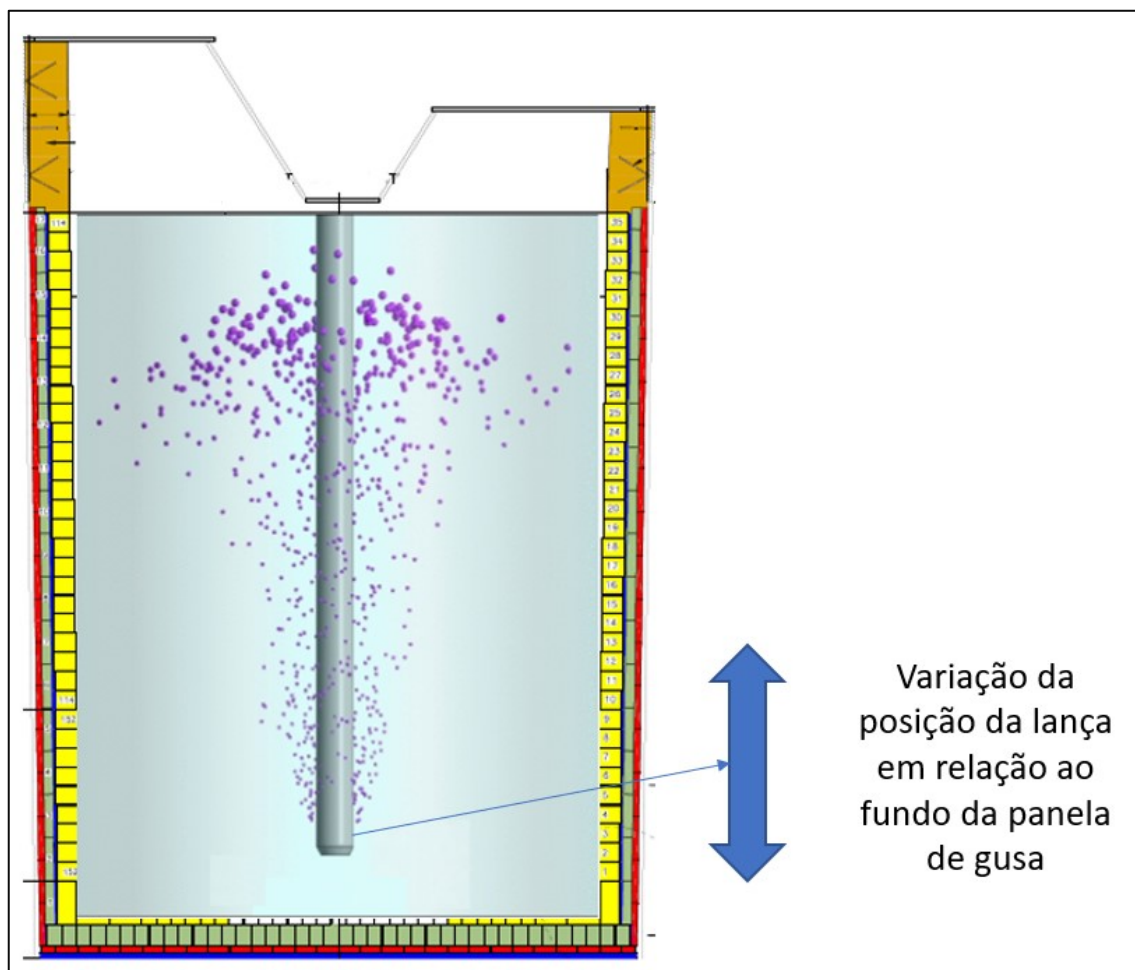


Figura 5.4. Esquema Ilustrativo da Posição da Lança de Dessulfuração em Relação ao Fundo da Panela de Gusa (Fonte: Relatório Interno – ArcelorMittal Monlevade)

5.2.1. Resultados de Simulações com Vazão de Gás de 115Nm³/h

Conforme planejado, foram realizadas simulações dos tempos de mistura para todas as alturas de lanças previstas na Tabela 4.1, para a condição de alta vazão de gás. Os resultados são apresentados nas figuras 5.5 e 5.6 para a zona morta e zona de injeção, conforme posições indicadas na figura 3.15.

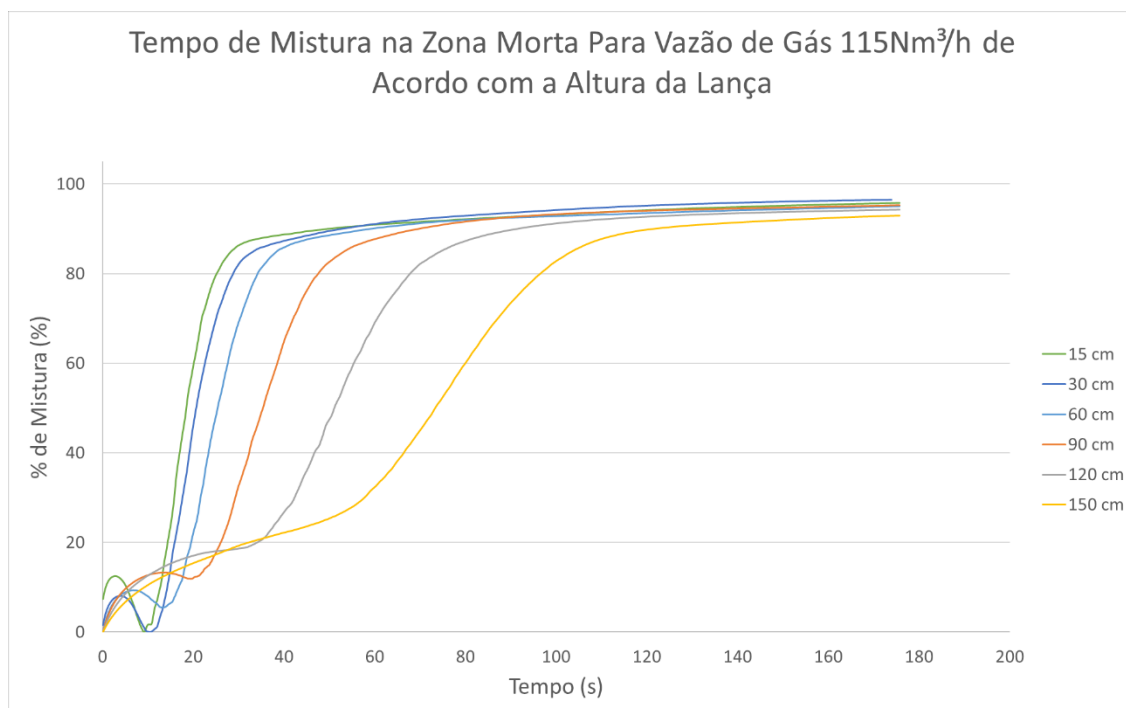


Figura 5.5. Perfil de Tempo de Mistura para Diversas Alturas de Lança de Dessulfuração para alto fluxo de vazão de gás com traçador nas zonas mortas (Fonte: Relatório Interno – ArcelorMittal Maizieres)

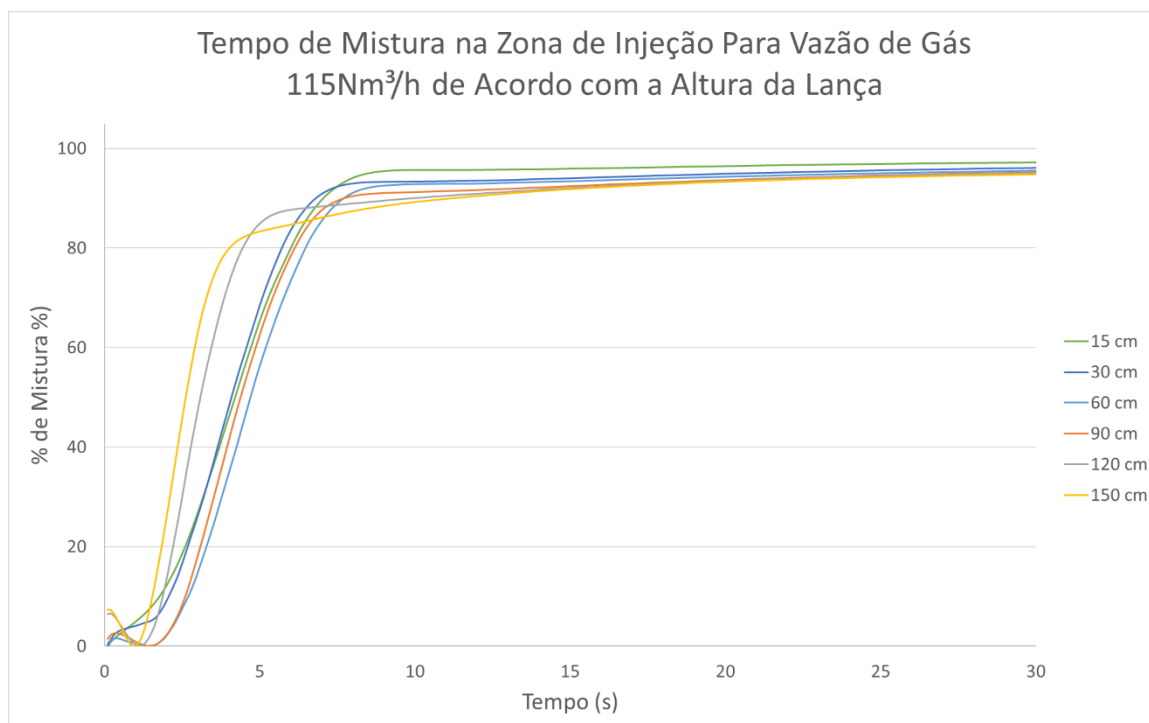


Figura 5.6. Perfil de Tempo de Mistura para Diversas Alturas de Lança de Dessulfuração para alto fluxo de vazão de gás com traçador nas zonas de injeção (Fonte: Relatório Interno – ArcelorMittal Maizieres)

Percebe-se um menor tempo de homogeneização na zona morta, que é o local crítico para se garantir uma homogeneização completa do banho metálico, para a condição em que a lança está mais próxima do fundo da panela de gusa.

5.2.2. Resultados de Simulações com Vazão de Gás de 95 Nm³/h

Os resultados para vazão de gás de 95Nm³/h são apresentados nas figuras 5.7 e 5.8, para a zona morta e zona de injeção, respectivamente.

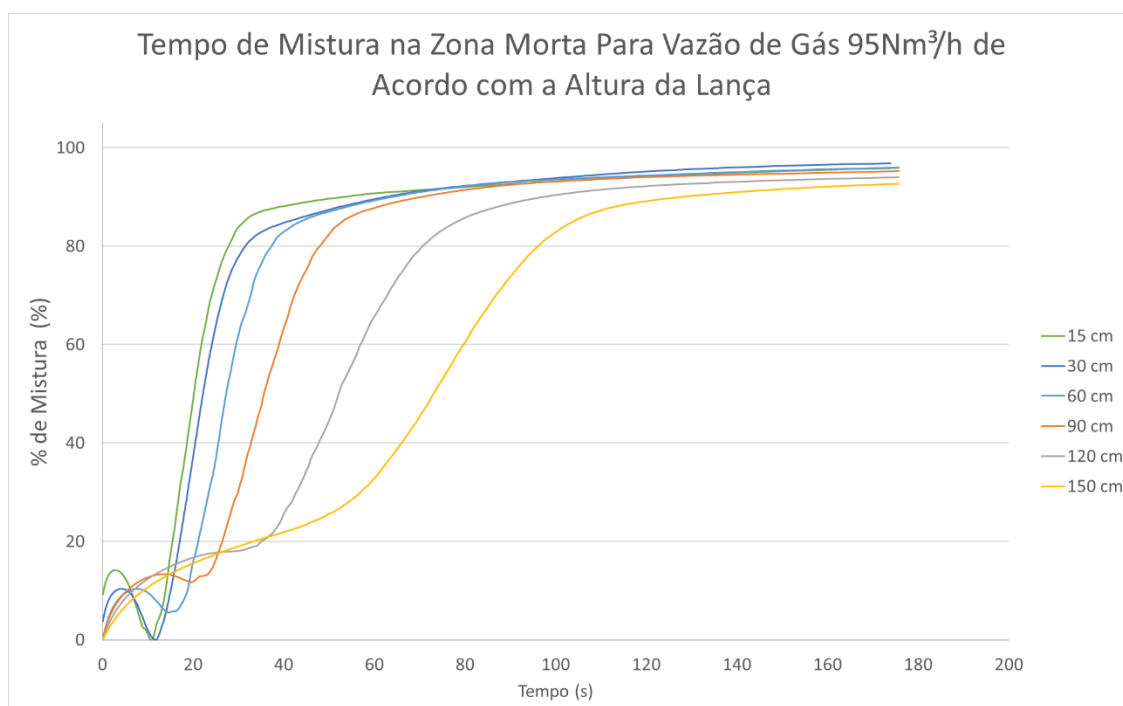


Figura 5.7. Perfil de Tempo de Mistura para Diversas Alturas de Lança de Dessulfuração para baixa vazão de gás com traçador nas zonas mortas (Fonte: Relatório Interno – ArcelorMittal Maizieres)

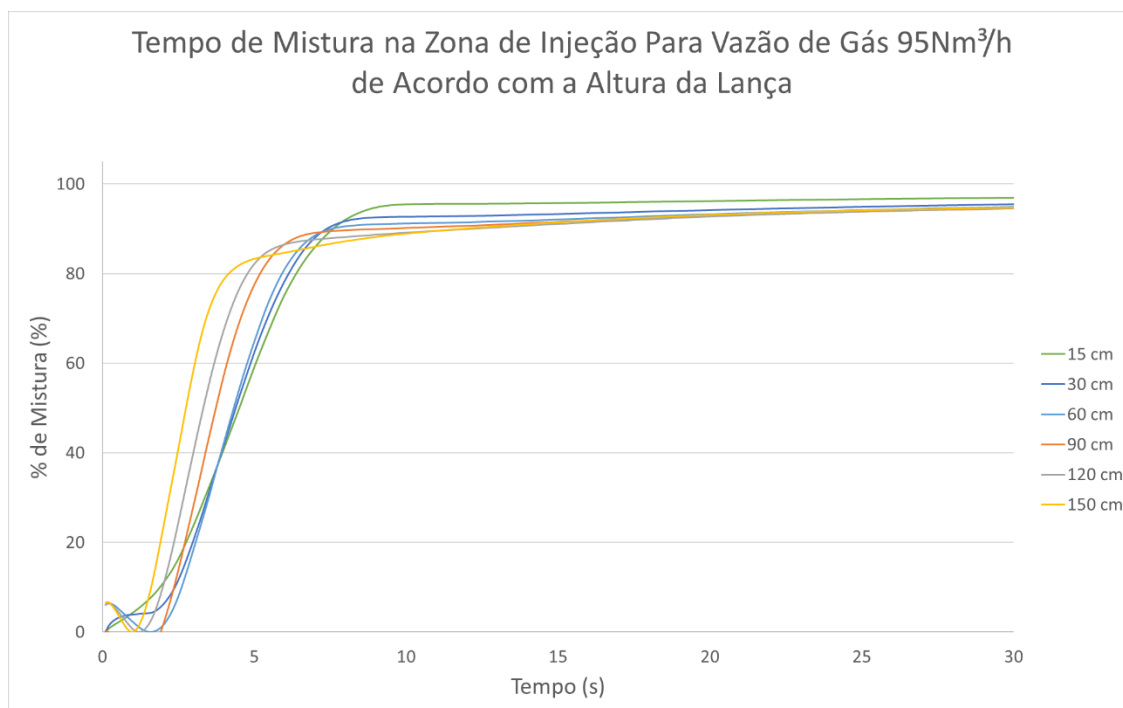


Figura 5.8. Perfil de Tempo de Mistura para Diversas Alturas de Lança de Dessulfuração para baixa vazão de gás com traçador nas zonas de injeção (Fonte: Relatório Interno – ArcelorMittal Maizieres)

Para essa condição com a menor vazão de nitrogênio, também se percebe um menor tempo necessário para se obter a homogeneização máxima na zona morta para a posição da lança mais próxima ao fundo da panela.

5.3. Comparativo entre os dois grupos de simulações

Avaliando o tempo no qual o valor M (desvio padrão da concentração do traçador na zona morta, em um determinado tempo) é 90%, é possível estimar a eficiência do processo para atingir a homogeneização máxima do ferro-gusa para cada situação do processo. A figura 5.9 apresenta a comparação do tempo de mistura de acordo com a posição da lança em relação ao fundo da panela levando em consideração cada uma das vazões de gás simuladas.

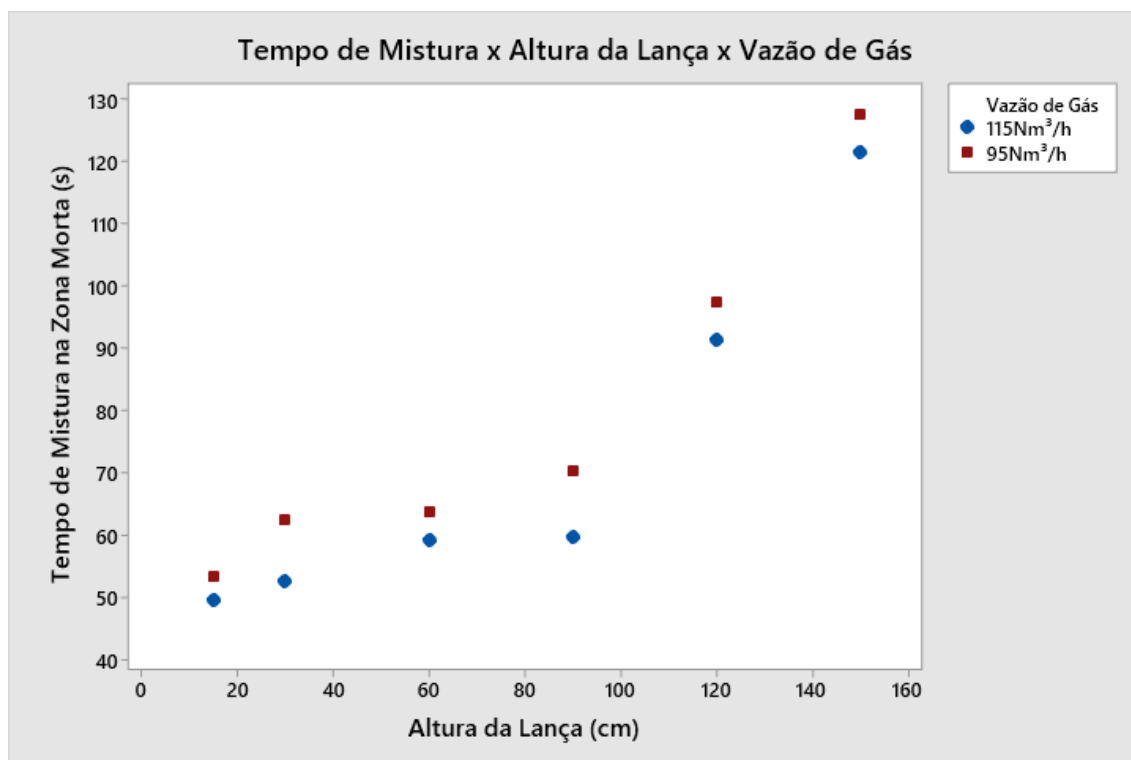


Figura 5.9. Tempo de Mistura na Zona Morta para diferentes alturas de lança e vazões de gases (Relatório Interno – ArcelorMittal 2021).

A partir dos resultados obtidos, pode-se sugerir que se trabalhar com a lança na posição o mais próximo possível do fundo da panela possibilita a redução da vazão de gás sem prejuízos ao tempo de mistura, e conseqüentemente sem prejudicar a eficiência do processo de dessulfuração. Isso pode ser inferido comparando o tempo de mistura na condição de maior vazão de gás ($115\text{Nm}^3/\text{h}$) com a lança a 30cm do fundo da panela, e a condição com uma menor vazão de gás ($95\text{Nm}^3/\text{h}$) com a lança trabalhando a uma distância de 15cm do fundo da panela. A tabela 5.1 apresenta os dados obtidos através das simulações, utilizados para a construção do gráfico apresentado na figura 5.9..

Tabela 5.1 – Comparação entre diferentes condições de processo simuladas, levando em conta o índice $M = 90\%$ na zona morta

Vazão de Gás de 115Nm ³ /h		Vazão de Gás de 95Nm ³ /h	
Altura da Lança (cm)	Tempo de Mistura (s)	Altura da Lança (cm)	Tempo de Mistura (s)
15	49,6	15	53,5
30	52,7	30	62,6
60	59,1	60	63,9
90	59,7	90	70,5
120	91,5	120	97,4
150	121,6	150	127,8

De acordo com a tabela 5.1, é possível verificar que a diferença do tempo de mistura para a posição inferior (15cm do fundo da panela) com uma menor vazão de gás e a posição da lança a 30cm do fundo da panela com uma maior vazão de gás é inferior a 1 segundo. Essa pequena diferença mostra que é possível reduzir a vazão de nitrogênio se a posição da lança for mais próxima do fundo da panela, sem qualquer interferência no processo e na qualidade do ferro-gusa. É importante validar essa simulação fluidodinâmica no processo real, tanto do ponto de vista de eficiência do processo, quanto realizando a verificação de outros possíveis efeitos colaterais, como por exemplo uma modificação no perfil de desgaste refratário das panelas de ferro-gusa.

5.4. Testes Industriais

A partir dos resultados das simulações computacionais apresentados na seção 5.3, foram definidos alguns casos a serem testados industrialmente a fim de validar o modelo desenvolvido. A validação realizada passa pela comparação da eficiência do processo, conforme definida pela equação (22) nas diferentes condições de altura de lança e vazão.

A tabela 5.2 especifica as condições em que os testes foram realizados, definindo a altura de lança e a vazão de nitrogênio para cada uma delas. Esses casos foram selecionados pois são os que fizeram mais sentido do ponto de vista operacional, comparando-se os resultados de eficiência de dessulfuração utilizando a vazão de gás até então padrão do processo de dessulfuração em panela (105 Nm³/h) variando-se a posição da lança de injeção em um segundo caso, aproximando-a do fundo da panela em 15cm. Além disso, utilizou-se uma terceira condição em que houve a redução de 10Nm³/h de nitrogênio, com a lança de injeção de dessulfurantes na posição mais baixa possível. Não foi testado o processo utilizando a vazão de gás de 115Nm³/h, devido à ausência de sentido prático em aumentar o consumo em 9,5% visto que as simulações fluidodinâmicas sugerem que não há ganho de performance com essa configuração.

Tabela 5.2 – Condições dos Testes Industriais

Condição	Altura da Lança (cm)	Vazão de Gás (Nm³/h)
1	30	105*
2	15	105
3	15	95

**Corresponde a condição inicial de processo, utilizada antes do estudo em questão.*

Para ser possível tirar conclusões acerca de eficiência de processo, foram definidos ainda agrupamentos de acordo com o teor inicial de enxofre do ferro-gusa, e com o enxofre final visado após o tratamento de dessulfuração.

Para a definição do subgrupo a partir do teor de enxofre inicial do ferro-gusa, foi utilizado o software estatístico Minitab 19, de maneira a descrever a população estudada e dividi-la em quartis, conforme apresentado pela figura 5.10, extraída do software estatístico supracitado.

Estatísticas							
Variável	N	N*	Média	DesvPad	Q1	Mediana	Q3
S Inicial	952	0	0,04915	0,03304	0,04000	0,04800	0,05500

Figura 5.10. Análise Estatística Descritiva do teor de Enxofre presente no ferro-gusa da população estudada (Fonte: Software Minitab a partir de dados da ArcelorMittal Monlevade).

Dessa forma, foram definidos quatro grupos de enxofre inicial, sendo eles descritos na tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Grupos de Enxofre Inicial

Condição
$S_i \geq 550\text{ppm}$ (Q4)
$480 \leq S_i < 550\text{ppm}$
$400 \leq S_i < 480\text{ppm}$
$S_i < 400\text{ppm}$ (Q1)

Onde S_i corresponde ao teor de enxofre inicial do ferro-gusa.

Além da classificação devido ao teor de enxofre inicial do ferro-gusa, também foram definidos grupos de acordo com o teor de enxofre objetivado no processo de dessulfuração, de acordo com o controle de processos da dessulfuração. Essas classificações dividem os teores objetivados de acordo com o exposto na tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Grupos de Enxofre Objetivados

Condição
$S_o \leq 20\text{ppm}$
$20\text{ppm} < S_o \leq 80\text{ppm}$
$80\text{ppm} < S_o \leq 120$
$S_o > 120\text{ppm}$

Onde S_o corresponde ao teor de enxofre objetivado no ferro-gusa após o processo de dessulfuração.

Além do resultado metalúrgico, também foi realizada uma avaliação prática, para validar se as condições de processo a serem testadas são viáveis e robustas de maneira a não comprometer a continuidade operacional da estação de dessulfuração em panela.

5.4.1. Avaliação de Resultados

Ao se avaliar a eficiência da dessulfuração sem a divisão por grupos de teor de enxofre inicial, dividindo somente para o teor de enxofre objetivado, percebe-se ao calcular o intervalo de confiança para as médias de cada uma das condições testadas em processo (tabela 5.2), que não houve diferença estatística entre elas para nenhuma das classes de enxofre objetivados. A figura 5.11 apresenta os resultados para as condições 1, 2 e 3 para cada uma das condições de enxofre objetivados. A tabela 5.5. sumariza a média da eficiência dos tratamentos em cada uma das condições.

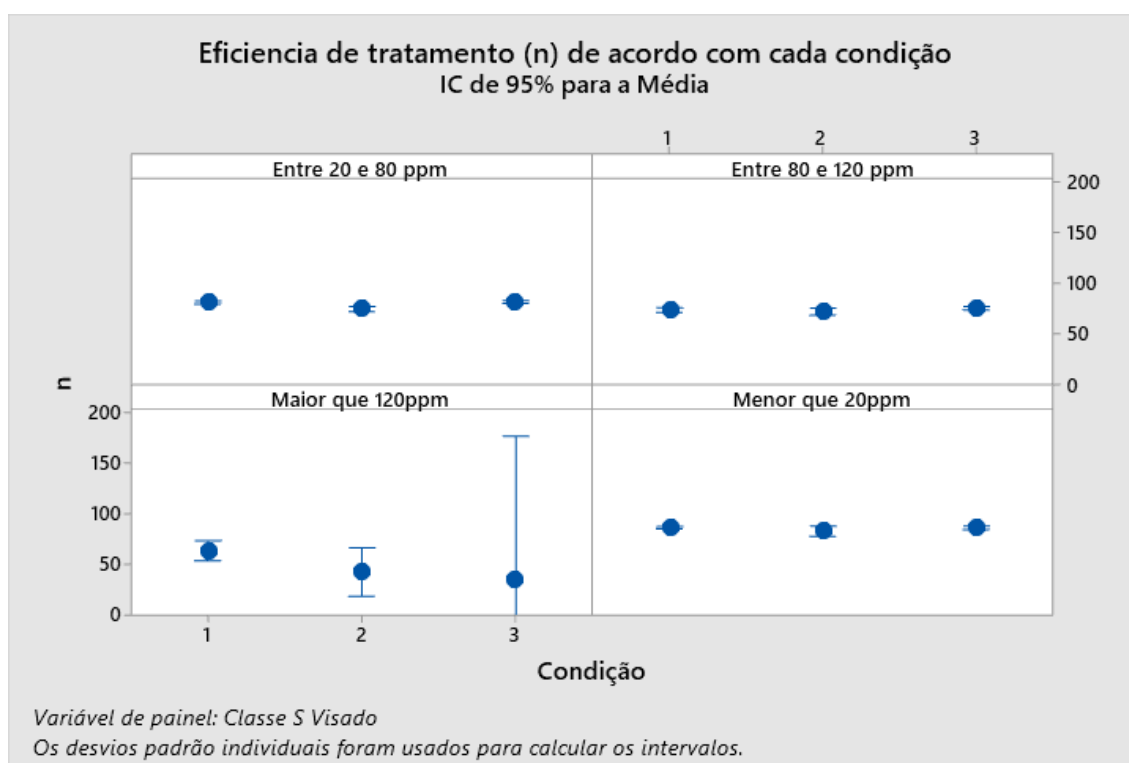


Figura 5.11. Eficiência de Dessulfuração de Acordo com as Condições Testadas (Fonte: Software Minitab a partir de dados da ArcelorMittal Monlevade).

Tabela 5.5 – Tabela de Resultados Globais

Teor de Enxofre Visado	Condição	Eficiência Média (%)	Número de Amostras
Menor que 20ppm	1	86,05	152
	2	82,65	14
	3	85,93	101
Entre 20 e 80ppm	1	81,03	178
	2	74,52	47
	3	81,64	153
Entre 80 e 120ppm	1	73,51	123
	2	72,16	41
	3	75,36	129
Maior que 120ppm	1	63,34	7
	2	42,12	5
	3	34,05	2

Percebe-se que não há grande variação de eficiência entre as condições testadas, principalmente quando se observam os resultados entre as condições 1 e 3, o que pode

indicar a possibilidade de se diminuir a vazão de nitrogênio durante o tratamento gerando economia, sem decréscimo na qualidade do ferro-gusa tratado.

Entretanto ao se analisar os dados, principalmente no que se tange ao teor inicial de enxofre, foi constatado uma grande variabilidade nos teores, sendo encontrados valores desde 160ppm até 1040ppm, e dessa forma é interessante dividir a análise de acordo com o teor de enxofre inicial, de maneira a se verificar o comportamento da eficiência do tratamento em diferentes condições de processo, para todas as classes de enxofre final objetivados. Os resultados serão apresentados a seguir.

5.4.1.1. Tratamentos com Teor de Enxofre Visado Menores que 20ppm

A figura 5.12 apresenta os resultados obtidos em tratamentos visando o teor de enxofre mais restrito da Usina de Monlevade, ou seja, para teores menores ou iguais a 20ppm.

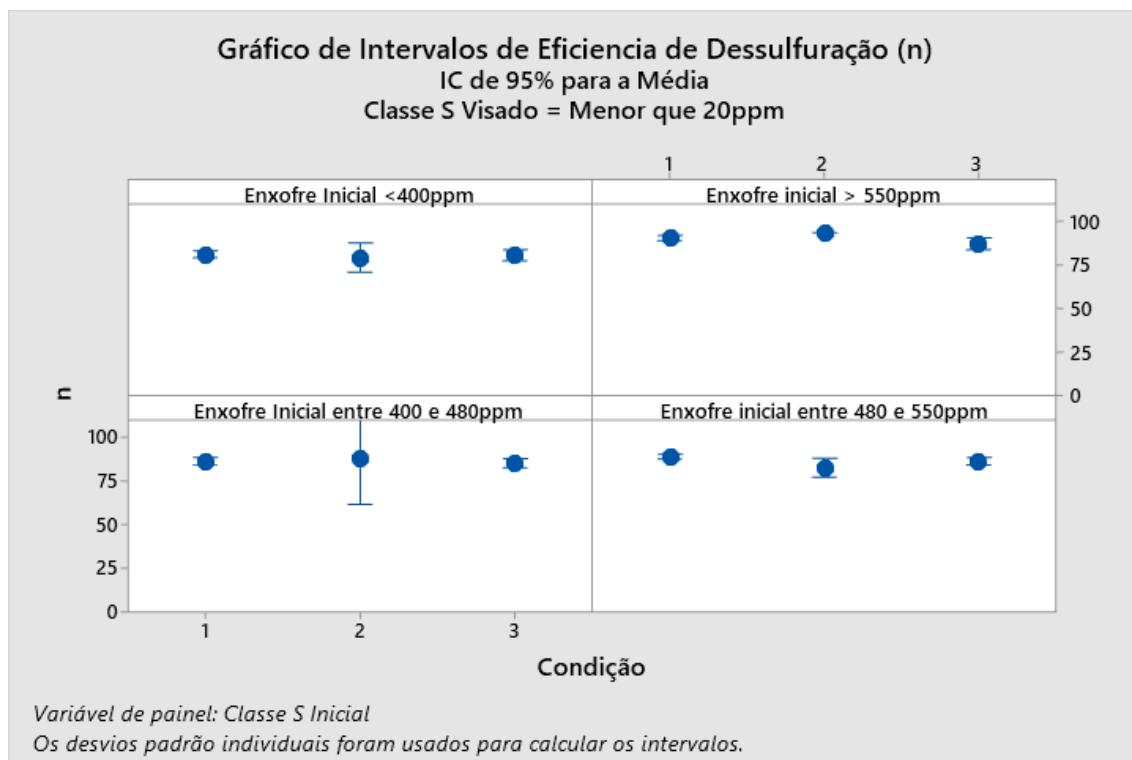


Figura 5.12. Eficiência de Dessulfuração para teores de enxofre visados menores ou iguais a 20ppm (Fonte: Software Minitab a partir de dados da ArcelorMittal Monlevade).

A tabela 5.6. sumariza os resultados expostos na figura 5.12.

Tabela 5.6 – Eficiência da Remoção de Enxofre para corridas que objetivaram teores menores ou iguais a 20ppm após a dessulfuração

Teor de Enxofre Inicial	Condição	Eficiência Média (%)	Número de Amostras
Menor que 400ppm	1	81,43	54
	2	79,60	8
	3	80,99	15
Entre 400 e 480 ppm	1	86,75	44
	2	88,78	2
	3	85,49	21
Entre 480 e 550ppm	1	89,27	25
	2	83,00	3
	3	86,67	19
Maior que 550ppm	1	90,8	29
	2	93,75	1
	3	87,43	46

Para esse grupo de tratamentos visando teores de enxofre menores ou iguais a 20ppm de enxofre, percebe-se uma similaridade relevante entre as eficiências de processo em todas as faixas de enxofre inicial.

5.4.1.2. Tratamentos com Teor de Enxofre Visado entre 20 e 80ppm.

A figura 5.13 apresenta os resultados obtidos em tratamentos visando teores de enxofre entre 20 e 80ppm no ferro-gusa após o processo de dessulfuração.

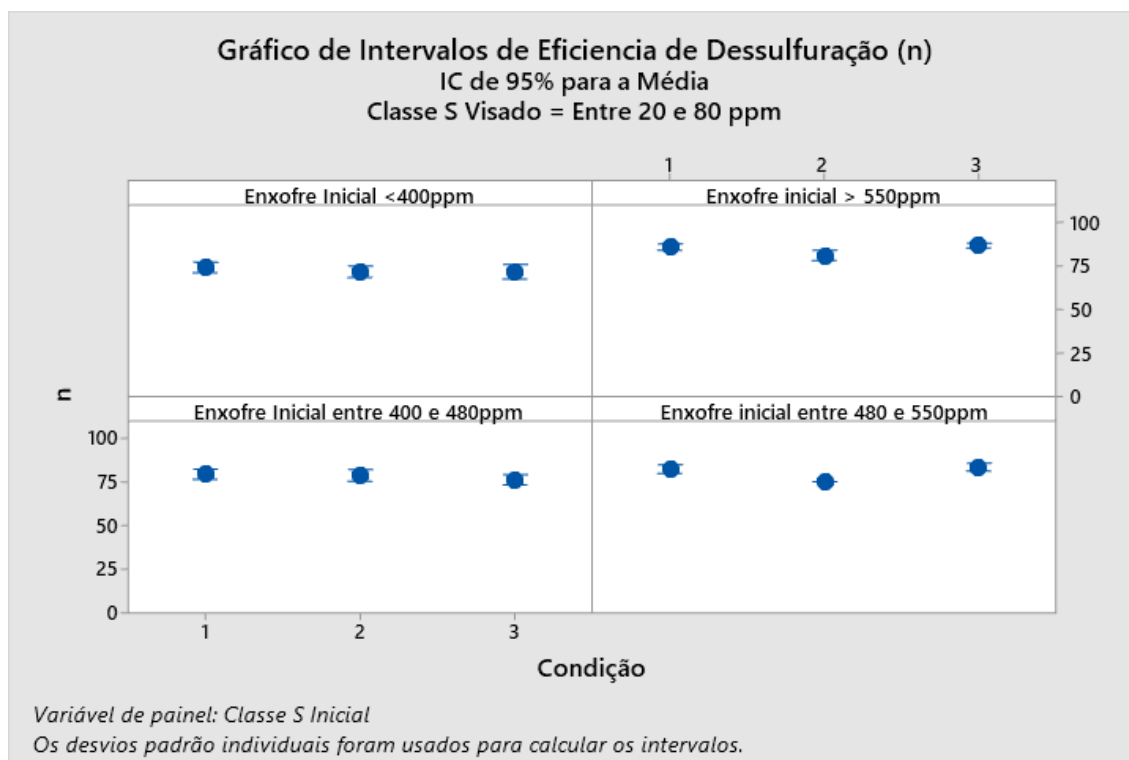


Figura 5.13. Eficiência de Dessulfuração para teores de enxofre entre 20ppm e 80ppm (Fonte: Software Minitab a partir de dados da ArcelorMittal Monlevade).

A tabela 5.7. sumariza os resultados expostos na figura 5.13.

Tabela 5.7 – Eficiência da Remoção de Enxofre para corridas que objetivaram teores entre 20ppm e 80ppm após a dessulfuração

Teor de Enxofre Inicial	Condição	Eficiência Média (%)	Número de Amostras
Menor que 400ppm	1	74,51	39
	2	71,96	32
	3	72,01	18
Entre 400 e 480 ppm	1	79,85	47
	2	79,09	7
	3	76,63	39
Entre 480 e 550ppm	1	82,82	49
	2	75,47	1
	3	83,88	47
Maior que 550ppm	1	86,17	43
	2	81,47	7
	3	87,01	49

Para esse grupo de tratamentos com o teor de enxofre visado entre 20 e 80ppm após o processo de dessulfuração, também se percebe similaridade entre as eficiências para todas as três condições de processo testadas.

5.4.1.3. Tratamentos com Teor de Enxofre Visado entre 80 e 120ppm.

A figura 5.14 apresenta os resultados obtidos em tratamentos visando teores de enxofre entre 80 e 120ppm no ferro-gusa após o processo de dessulfuração.

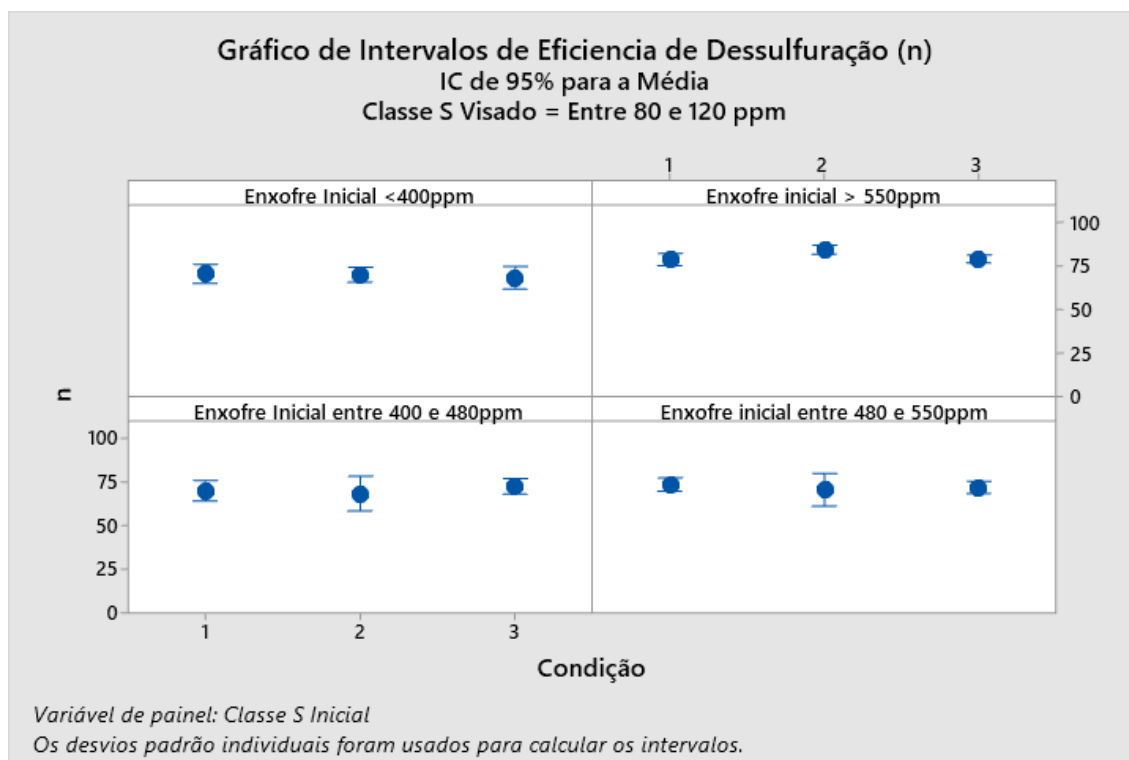


Figura 5.14. Eficiência de Dessulfuração para teores de enxofre entre 80ppm e 120ppm (Fonte: Software Minitab a partir de dados da ArcelorMittal Monlevade).

A tabela 5.8. sumariza os resultados expostos na figura 5.13.

Tabela 5.8 – Eficiência da Remoção de Enxofre para corridas que objetivaram teores entre 80ppm e 120ppm após a dessulfuração

Teor de Enxofre Inicial	Condição	Eficiência Média (%)	Número de Amostras
Menor que 400ppm	1	70,71	35
	2	70,30	17
	3	68,59	14
Entre 400 e 480 ppm	1	70,24	23
	2	68,74	9
	3	72,90	25
Entre 480 e 550ppm	1	73,95	36
	2	70,82	9
	3	72,23	29
Maior que 550ppm	1	78,95	29
	2	84,61	6
	3	79,43	61

Condições similares de processo também foram detectadas para todas as condições de enxofre inicial nesse grupo de tratamentos que visavam entre 80ppm e 120ppm no ferro-gusa após o processo de dessulfuração.

5.4.1.4. Tratamentos com teor de enxofre visado superior a 120ppm.

A figura 5.15 apresenta os resultados obtidos em tratamentos visando teores de enxofre acima de 120ppm no ferro-gusa após o processo de dessulfuração.

Destaca-se que os aços em que se determina como alvo tais valores são muito pouco numerosos, fazendo com que as amostras sejam pequenas.

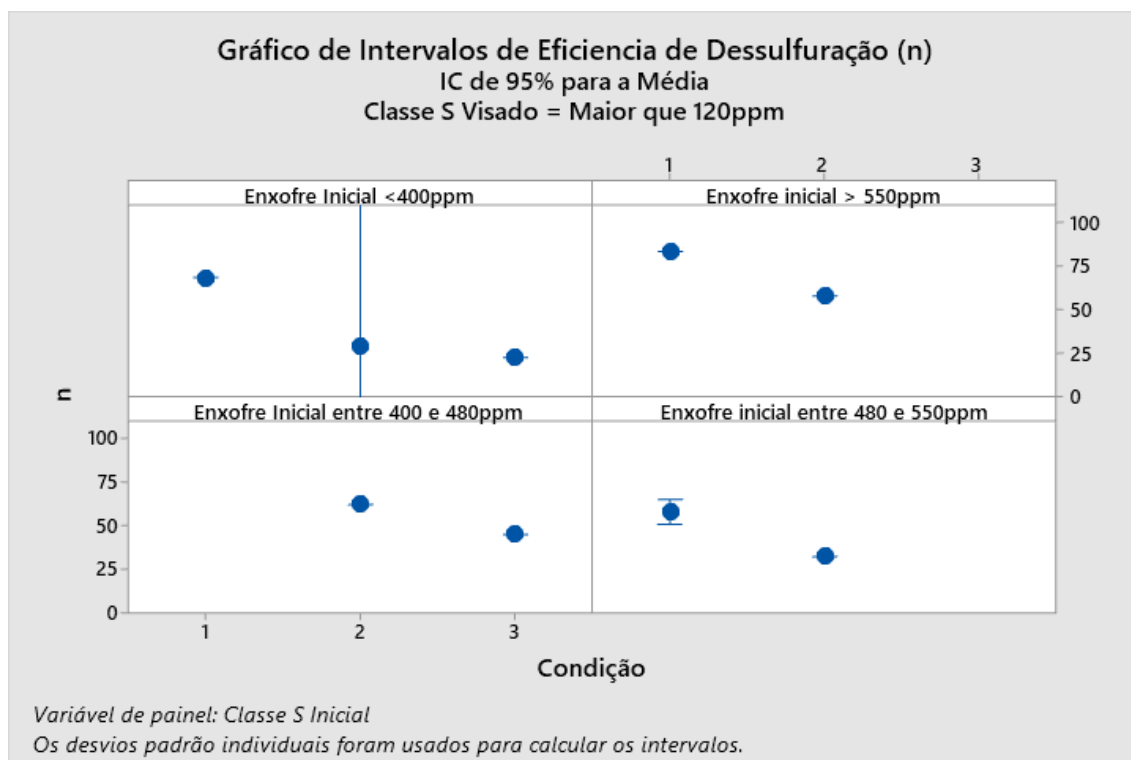


Figura 5.15. Eficiência de Dessulfuração para teores de enxofre visado superiores a 120ppm (Fonte: Software Minitab a partir de dados da ArcelorMittal Monlevade).

Na grande maioria das vezes, não é realizada a dessulfuração de gusa para aços que possuem suas especificações com teores de enxofre elevado, sendo removido apenas parcialmente nos processos de refino primário e secundário. Por esse motivo, são poucas as corridas em que é realizado o pré-tratamento de gusa visando a dessulfuração, e dessa forma a amostra não é significativa e nem de interesse desse estudo.

5.4.2. Análise Estatística

Os resultados apresentados na seção 5.1 sugerem uma similaridade entre as condições 1 e 3 sem perda de eficiência de dessulfuração, o que é interessante para o processo, visto que a condição 3 possui um menor consumo de nitrogênio, minimizando os custos do processo. Dessa forma, foi realizado através do software Minitab um teste de hipótese T de Student a fim de verificar a hipótese de que a média da eficiência dos tratamentos nas duas condições de processo é igual. O resultado do teste de hipótese é apresentado pela figura 5.16.

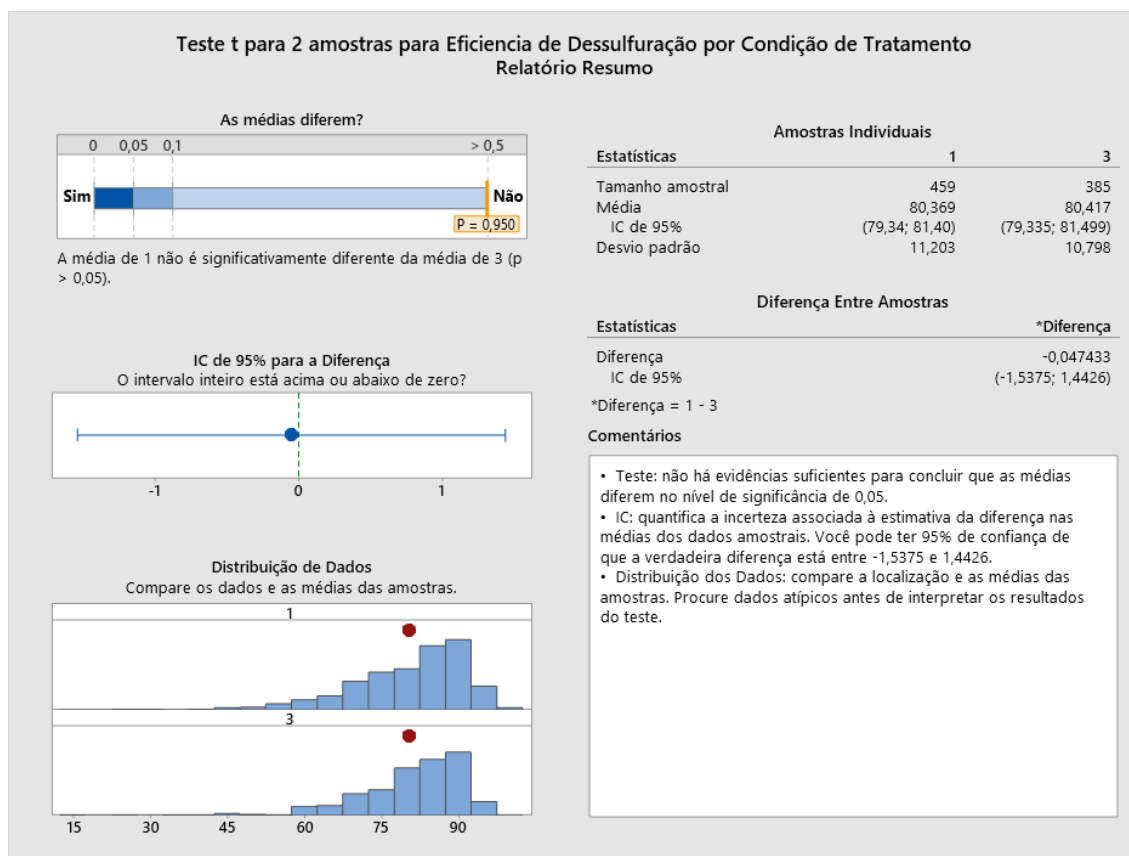


Figura 5.16. Teste “t” para 2 amostras para Eficiência de Dessulfuração, por Condição de Tratamento (Fonte: Software Minitab – Relatório Interno ArcelorMittal Monlevade)

O resultado do teste de hipóteses sugere que não há evidências suficientes para concluir que as médias dos valores relativos à eficiência de dessulfuração para ambas as condições diferem, ou seja, pode-se inferir que não há perda de eficiência de dessulfuração com a diminuição da vazão de gás de arraste, conforme sugerido pelas simulações fluidodinâmicas, sendo assim possível efetuar de maneira robusta a redução do consumo desse insumo.

6. CONCLUSÕES

Com base nos estudos fluidodinâmicos e nos resultados dos testes industriais é possível concluir que:

1. Uma lança de injeção de dessulfurantes em uma posição o mais próximo do fundo da panela consegue manter a eficiência de dessulfuração mesmo se utilizando uma menor vazão de gás, e conseqüentemente gerando uma menor agitação. Isso permite a minimização do custo com o gás de arraste durante o processo de dessulfuração.
2. Para todas as classes de enxofre visados no ferro-gusa, que variam de teores de 20ppm a teores superiores a 120ppm, a hipótese de equivalência entre uma condição em que a lança está mais próxima do fundo da panela com uma menor vazão de gás, e uma condição com uma maior vazão, mas a lança em uma posição mais afastada do fundo da panela é verificada, podendo-se assim ter confiança em realizar a modificação no processo sem ocorrência de perda de eficiência em nenhuma condição do processo.
3. A análise estatística, através do teste de hipótese "T Student" sugere que a média da eficiência de dessulfuração para a condição de menor consumo de gás de arraste com a lança em posição inferior não é diferente da eficiência de dessulfuração para a condição com maior vazão pode substituir de maneira similar a uma condição com maior vazão, sem interferir na qualidade do ferro-gusa obtido pós dessulfuração.
4. No caso desse estudo em questão, os resultados fluidodinâmicos posteriormente comprovados em campo possibilitaram uma redução de 9,5% no consumo de nitrogênio. Levando em conta o volume de produção e o tempo de tratamento de gusa médio da Usina de Monlevade, isso gera uma economia mensal de 2500Nm³ de nitrogênio;

7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Com base nos resultados das simulações foi possível a diminuição de 9,5% no consumo de nitrogênio durante o tratamento de dessulfuração do ferro-gusa, gerando uma economia relevante para a organização, sem haver algum decréscimo na eficiência do processo, e conseqüentemente sem haver algum efeito deletério na qualidade dos aços.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARÃO, C.D. Pré Tratamento de Gusa Líquido. In: BARÃO, C.D et. al. Aciaria a Oxigênio. São Paulo. Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração – ABM, 2014. Capítulo 4

BARRON, M.A.; MEDINA, D.Y.; REYES, J.; *A Straightforward Mathematical Model of Hot Metal Desulphurization*. **Open Journal of Applied Sciences**, v10, p 318-327, 2020

BHATTACHARYA, T.; ZHANG, X.; WU, B.; SILAEN, A.K.; ZHOU, C.Q. *CFD Analysis of Hot Metal Desulfurization Process for Improved Mixing in a Torpedo Vessel*. 2015 AISTech Conference Proceedings. Warrendale, PA – USA, 2015 pg. 368-393

CHAVES, A.J.M *Avaliação do desempenho operacional de um convertedor LD através do desenvolvimento do processo de sopro com lança de quatro furos*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, 2006. 106p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais).

DEO, B; LINGAMANENI, R.K; DEY, A.; BOOM, R.; Strategies for Development of Process Control Models of Hot Metal Desulfurization: Conventional and AI Techniques. **Materials and Manufacturing Processes**, 2005. V.20, n 3, p 407-419 ≤ <https://doi.org/10.1081/AMP-200053447>>

EKAMBARA, K. e JOSHI, J.B. *CFD Simulation of Residence Time Distribution and Mixing in Bubble Column Reactors*. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Toronto, v81, n. 3-4, p 669-676, Jun 2003 < <https://doi.org/10.1002/cjce.5450810345>>

FARIA, M.A.A e SOARES, C. Operação de Refino de Aço. In: FARIA, M.A.A et. al. Aciaria a Oxigênio. São Paulo. Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração – ABM, 2014. Capítulo 5

FINARDI, J. *Revisão dos Processos e dos Reagentes para Dessulfuração de Ferro Líquido*, Conferência Internacional sobre Dessulfuração e Controle de Inclusões da ABM. Volta Redonda, RJ, 1997, pg 19-90.

GADSON, B.; HAN, X.; Hot metal desulphurization: benefits of magnesium lime co-injection. **Millenium Steel**, Londres, p. 31-36, 2010.

HIRAKATA, V.; BRANCO MANCUSO, A.C.; DE JEZUS CASTRO, S.M.; Teste de Hipóteses: Perguntas que você sempre quis fazer, mas nunca teve coragem. **Clinical & Biomedical Research**, v.39, n2 2019.

HUSKEN, R. Estratégias de dessulfuração na fabricação de aços com oxigênio. **MPT Edição Brasileira**, Düsseldorf, v2, p24-32, 2013

KAISER, L. Comparison of hot metal desulfurization processes & selection criteria. In: 13th International Symposium for Desulfurization of Hot Metal and Steel, 2014, Montecatini Terme, Italia. Almamet. P. 35 a 46.

KIRMSE, O.J. *Estudo do comportamento metalúrgico do reator Kambara através de modelagem física*. Ouro Preto: Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais, 2006. 119p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais).

KLUGE, J. e BRUCKNER, C. Cleaner Hot Metal. *Metals Magazine*. Linz, volume 1, p. 45 a 47, janeiro 2014.

KUNDU, A.L.; PRASAD, S.C.; PRAKESH, H.S; PRASAD, M. Strategies for the Production of Low Silicon and Low Sulphur Hot Metal at Rourkela Steel Plant. **Transactions of the Indian Institute of Metals**. Kolkata, v75, n2, p109-121, abr. 2004.

LEITE, M.R. *Avaliação do Impacto do Teor de Enxofre de Carvões Metalúrgicos nos Seus Valores em Uso*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, 2015. 86p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas).

LIU, H; QI, Z; XU, M.; Numerical Simulation of Fluid Flow and Interfacial Behavior in Three-phase Argon-Stirred Ladles with One Plug and Dual Plugs. **Steel Research International**, Wenheim, 2011, v.82, n4, p. 440 – 458, abr. 2011.

MAGNELOV, M.; *Iron Losses During Desulphurisation of Hot Metal*. Lulea: Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering. Division of Minerals and Metallurgical Engineering. Lulea University of Technology, 2014. 34p. (Licenciate Thesis)

MOREIRA, A.S.B. *Substituição da fluorita como fluxante na Dessulfuração de gusa*. Ouro Preto: Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais, 2018. 96p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais).

RICHARDSON, F.D; *Physical Chemistry in Metallurgy, Vol1*. Londres, Institute of Mining and Metallurgy, Academic Press, Oxford, 1974.

RODRÍGUEZ, Y.C.; MÚZQUIZ, G.G.; TORRES, J.R.P.T.; VIDAURRI, L.E.R.; Mathematical Model of Hot Metal Desulfurization by Powder Injection. **Advances in Materials Science and Engineering**. 2012, vol 2012, 5p, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/969727>

SCHRAMA, F.; BERG, B.V.; Comparison of Kanbara reactor, magnesium mono-injection, and lime-magnesium co-injection for hot metal desulphurization. **Millenium Steel**, Londres, p26-33, 2015

SCHRAMA, F.N.H.; BEUNDER, E.M.; BERG, B.V; YANG, Y.; BOOM, R.; Sulphur Removal in Ironmaking and Oxygen Steelmaking. **Ironmaking & Steelmaking**, London, vol 44, n5, p333-343, mar. 2017.

SILVA, M.A.; Avaliação da utilização de agentes dessulfurantes a base de carbureto de cálcio contendo sodalita em substituição à fluorita em carro torpedo. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, 2012. 98p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica).

TALBALLA, M.; TOJAN, K.; BROCKWAY, L.O. Mechanism of desulphurization of liquid iron carbon alloy with solid CaC₂ and CaO. **AFSTrans**, vol 775m p. 76-122, 1976.

TRIPATHI, P; KUMAR, D. S.; SAH, R.; SEKHAR, V.R.; An improved lance design for hot metal desulphurization. **Ironmaking & Steelmaking – Processes, Product and Applications**. 2017, v.44, n6, p421-429. ≤
<https://doi.org/10.1080/03019233.2016.1214379>>

VISURI, V. V.; VUOLIO, T.; HAAS, T.; FABRITIUS, T.; A Review of Modeling Hot Metal Desulfurization. **Steel Research International**, Weinheim, 2019, v.91, n.4, 25p, Nov. 2019 <<https://doi.org/10.1002/srin.201900454>>

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

YANG, J.; KUWABARA, M.; TESHIGAWARA, T.; SANO, M. Mechanism of Resulfurization in Magnesium Desulfurization Process of Molten Iron. **ISIJ International**, The Iron and Steel Institute of Japan. Tokyo, vol 45 (2005), n11, p. 1607-1615. Set, 2015.