

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

“Avaliação da utilização de agentes dessulfurantes a base de carbureto de cálcio  
contendo sodalita em substituição à fluorita em carro torpedo”

Autor: Marcos Antônio da Silva  
Orientador: Luiz Fernando Andrade de Castro

Junho/2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Marcos Antônio da Silva

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE AGENTES DESSULFURANTES A  
BASE DE CARBURETO DE CÁLCIO CONTENDO SODALITA EM  
SUBSTITUIÇÃO À FLUORITA EM CARRO TORPEDO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Metalurgia Extrativa  
Orientador: Prof. Luiz Fernando Andrade de Castro

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2012

Dedico este trabalho à minha esposa, Daniela, minhas filhas Maria Luísa e Beatriz.

À minha mãe, meu pai e minhas irmãs.

À Fernanda, Arthur, Júlio e Álvaro, por mostrarem que heróis existem na vida real.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus.

À Tecnosulfur de hoje pela oportunidade de aprender a trabalhar, a crescer profissionalmente e pelo apoio financeiro dado ao projeto. À Tecnosulfur de amanhã pela convicção de continuidade.

Em especial ao colega José Flávio Viana, que proporcionou iniciar este trabalho e por muitas vezes ajudou no esclarecimento das dúvidas que surgiram. Aos colegas de trabalho que pacientemente forneceram as informações dos acompanhamentos de rotina, se disponibilizaram nas várias discussões que ocorreram e ajudaram na execução deste trabalho.

À minha amada esposa Daniela pelo carinho, incentivo e compreensão. Às minhas filhas Maria Luísa e Beatriz pelos momentos de ausência. A todos os meus familiares e amigos, que são muito importantes em todos os momentos da minha vida.

À UFMG pela estrutura de conhecimento e de pessoas. Ao professor Luiz Fernando pela paciência e disponibilidade na orientação técnica deste trabalho. Aos professores Roberto Parreiras, Marcelo Mansur, George Valadão, Herman Mansur e Luiz Fernando pelos conhecimentos transmitidos.

Ao professor Leandro Rocha, que me ajudou muito no momento crucial do trabalho.

Aos professores Maurício Bagatini e Roberto Parreiras, pela participação na banca de defesa da proposta e da dissertação. Suas observações foram essenciais para o sucesso do trabalho.

Em especial ao Sr. Décio Fábio de Oliveira (in memoriam), especialista em moagem e em vários outros processos industriais. Amigo, conselheiro, guru e companheiro de muitas jornadas de trabalho e discussões acaloradas sobre os mais diversos assuntos,

que nos deixou em outubro de 2011. Com ele aprendi que o conhecimento é algo que se constrói durante toda a vida com muito esforço e dedicação. Ele foi para mim o maior exemplo de devoção ao trabalho, estudando cuidadosamente cada etapa do processo que estava por vir, comemorando orgulhosamente todos os desafios vencidos e contagiando a todos com a sua alegria em nos fazer pensar.

À família e aos amigos, pela confiança.

Muito obrigado a todos.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	IX
LISTA DE TABELAS .....	XIV
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	XV
RESUMO .....	XVI
ABSTRACT .....	XVII
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1 Desenvolvimento da dessulfuração do ferro-gusa .....	5
3.2 Processo de dessulfuração do ferro-gusa .....	6
3.3 Reações de Dessulfuração (De-S) .....	7
3.4 Agentes Dessulfurantes .....	9
3.5 Injeção de Agentes Dessulfurantes .....	10
3.6 Insumos utilizados na dessulfuração .....	14
3.6.1 Carbureto de cálcio, (CaC <sub>2</sub> ) .....	14
3.6.1.1 Produção de Carbureto de Cálcio .....	14
3.6.2 Reações de dessulfuração com carbureto de cálcio .....	15
3.6.4 Magnésio e ligas de magnésio .....	26
3.6.5 Misturas do magnésio com cal .....	27
3.6.6 Adição de carbureto de cálcio ao magnésio .....	28
3.6.7 Mecanismo de dessulfuração com magnésio e cal .....	28
3.7 Painelas abertas e carros torpedo – uma comparação .....	29
3.7.1 Dessulfuração em carro torpedo .....	30
3.7.2 Dessulfuração em panela de transferência de gusa .....	32
3.7.3 Dessulfuração panela com reator Kambara (KR) .....	33

3.7.4 Lança rotativa.....	34
3.10 Fluorita.....	36
3.11 Silicatos de álcalis: Sodalita .....	39
3.12 Custo e comparação de preços da dessulfuração .....	42
3.12 Resumo e perspectivas .....	43
4 METODOLOGIA .....	46
4.1 Equipamentos Utilizados .....	46
4.1.1 Carro Torpedo .....	46
4.1.2 Estação de Dessulfuração .....	46
4.2 Materiais utilizados.....	51
4.2.1 Agentes dessulfurantes.....	51
4.2.2 Fluorita.....	52
4.2.3 Sodalita .....	54
4.2.3.1 Processo de Obtenção da Sodalita Nefelínica.....	55
4.2.4 Ferro-gusa .....	55
4.3 Procedimento experimental .....	56
4.3.1 Descrição do experimento.....	56
4.3.1.1 Constante para análise dos parâmetros de dessulfuração (fator K) ..	58
4.3.2 Amostragem durante o experimento .....	62
4.3.2.1 Amostragem para curva de enxofre .....	64
4.3.2.2 Amostragem para análise da escória de dessulfuração .....	64
4.3.3 Lanças de Injeção.....	64
4.3.4 Análises Químicas .....	65
4.3.4.1 Procedimento para determinação de $\text{CaC}_2$ no agente dessulfurante.	65
4.3.4.2 Determinação de $\text{CaF}_2$ no agente dessulfurante .....	67
4.3.4.3 Determinação de $\text{Na}_2\text{O}$ e $\text{K}_2\text{O}$ no agente dessulfurante.....	68
4.3.5 Análises Físicas.....	69
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	71

6 CONCLUSÕES .....	89
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	90
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
9 ANEXOS .....	96

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Desenho esquemático do fluxo de produção do aço (do alto-forno ao convertedor).....	2
Figura 3.1: Desenho esquemático de um sistema de mono-injeção para dessulfuração de ferro-gusa em carro torpedo.....	11
Figura 3.2: Desenho esquemático de um sistema de co-injeção para dessulfuração de ferro-gusa em carro torpedo .....	12
Figura 3.3: Desenho esquemático de um sistema de multi-injeção para dessulfuração de ferro-gusa em carro torpedo.....	12
Figura 3.4: Desenho esquemático da lança inclinada com uma única saída lateral para injeção em carro torpedo .....	13
Figura 3.5: Desenho esquemático da lança vertical com duas saídas laterais (lança em T) para injeção em carro torpedo.....	13
Figura 3.6: Efeito da proporção de carbureto de cálcio na mistura dessulfurante sobre a eficiência de dessulfuração (RIPOSAN, 2006).....	17
Figura 3.7: Efeito da profundidade de imersão da lança sobre o fator K e efeito do volume de gusa tratado sobre o valor do fator K (SANDBERG, 1977) .....	18
Figura 3.8: Topologia da reação do carbetto .....	18
Figura 3.9: Gráfico de variação de energia livre padrão de formação de sulfetos metálicos em função da temperatura – Diagrama de Ellingham (WILSON, 1980 citado por KIRMSE, 2006) .....	21
Figura 3.10: Gráfico de variação de energia livre padrão de formação de óxidos metálicos em função da temperatura – Diagrama de Ellingham (WILSON, 1980 citado por KIRMSE, 2006) .....	22
Figura 3.11: Gráfico de variação de energia livre padrão de formação de óxido de cálcio, sulfeto de cálcio e carbureto de cálcio em função da temperatura (WILSON, 1980 citado por KIRMSE, 2006).....	23
Figura 3.12: Etapas do processo de dessulfuração com CaO (SILVA, 2005) .....	25

Figura 3.13: Desenho esquemático de injeção de agente dessulfurante para dessulfuração em carro torpedo, vista lateral .....	31
Figura 3.14: Desenho esquemático de injeção de agente dessulfurante para dessulfuração em panela, vista lateral, vista superior e detalhe da lança de injeção	32
Figura 3.15: Representação esquemática do reator KR (KIRMSE, 2006).....	33
Figura 3.16: Desenho esquemático de injeção de agente dessulfurante para dessulfuração em panela, vista lateral e superior, de um sistema com lança de injeção rotativa .....	35
Figura 3.17: Curvas comparativas de dessulfuração em processos com lança rotativa e sistema convencional (VIANA, 2007) .....	36
Figura 3.18: Viscosidade da fluorita e sodalita em relação à temperatura (VOLKMANN, 2002) .....	41
Figura 4.1: Carro torpedo com revestimento refratário dolomítico .....	46
Figura 4.2: Desenho esquemático do fluxograma da estação de dessulfuração de ferro-gusa em carro torpedo (Tecnosulfur/2012) .....	47
Figura 4.3: Sistema Supervisório da estação de dessulfuração (Tecnosulfur/2012)	48
Figura 4.4: Sistema Supervisório da estação de dessulfuração (Tecnosulfur/2012)	49
Figura 4.5: Pressões existentes no vaso injetor (Tecnosulfur/2012) .....	50
Figura 4.6: Agente Dessulfurante Micropulverizado à base de carbureto de cálcio (Tecnosulfur/2012).....	52
Figura 4.7: Minério de fluorita na faixa granulométrica de 10 a 40 mm, $\text{CaF}_2$ acima de 80% (Tecnosulfur/2012).....	53
Figura 4.8: Minério de fluorita na faixa granulométrica de 2 a 6 mm, $\text{CaF}_2$ acima de 65% (Tecnosulfur/2012).....	53
Figura 4.9: Sodalita na faixa granulométrica de 1 a 10 mm, Mineração e Pesquisa Brasileira-SC, Brasil (Tecnosulfur/2012).....	54

Figura 4.10: Aparelho Leco utilizado para realização das análises de enxofre durante o experimento .....	63
Figura 4.11: Lanças termopares utilizadas para coleta de amostra de ferro-gusa para medição de temperatura e análise de enxofre.....	63
Figura 4.12: Lança utilizada na estação de dessulfuração.....	65
Figura 4.13: Phmetro e eletrodo seletivo para análise de flúor (Tecnosulfur/2012)	67
Figura 4.14: Fotômetro de chama utilizado para análise de $\text{Na}_2\text{O}$ e $\text{K}_2\text{O}$ (Tecnosulfur/2012).....	69
Figura 4.15: Agitador granulométrico (Tecnosulfur/2012).....	70
Figura 5.1: Concentração de enxofre no ferro-gusa x tempo de tratamento (levantamento de uma corrida, dessulfurante com sodalita) .....	71
Figura 5.2: ln da concentração de enxofre no ferro-gusa x tempo de tratamento (levantamento de uma corrida, dessulfurante com sodalita) .....	72
Figura 5.3: Temperatura inicial do ferro-gusa no período do experimento com o agente dessulfurante com fluorita.....	72
Figura 5.4: Temperatura inicial do ferro-gusa no período do experimento com o agente dessulfurante com sodalita. ....	73
Figura 5.5: Enxofre inicial do ferro-gusa no período do experimento com o agente dessulfurante com fluorita. ....	74
Figura 5.6: Enxofre inicial do ferro-gusa no período do experimento com o agente dessulfurante com sodalita. ....	74
Figura 5.7: Enxofre final do ferro-gusa no período do experimento com o agente dessulfurante com fluorita. ....	75
Figura 5.8: Enxofre final do ferro – gusa no período do experimento com o agente dessulfurante com sodalita. ....	75
Figura 5.9: Consumo específico de agente dessulfurante com fluorita no período do experimento. ....	76

Figura 5.10: Consumo específico de agente dessulfurante com sodalita no período do experimento..	76
Figura 5.11: Tempo de tratamento no período do experimento com agente dessulfurante com fluorita.	77
Figura 5.12: Tempo de tratamento no período do experimento com agente dessulfurante com sodalita..	77
Figura 5.13: % de S retirado do banho em cada corrida no período do experimento com agente dessulfurante com fluorita.	78
Figura 5.14: % de S retirado no banho em cada corrida no período do experimento com agente dessulfurante com sodalita.	78
Figura 5.15: Perda de temperatura durante o tratamento no período do experimento com agente dessulfurante com fluorita.	79
Figura 5.16: Perda de temperatura durante o tratamento no período do experimento com agente dessulfurante com sodalita.	79
Figura 5.17: Correlação entre enxofre inicial e enxofre retirado do banho no período do experimento com agente dessulfurante com fluorita.	80
Figura 5.18: Correlação entre enxofre inicial e enxofre retirado do banho no período do experimento com agente dessulfurante com sodalita.	80
Figura 5.19: Correlação entre tempo de tratamento e diferença do teor de enxofre (enxofre inicial – enxofre final) no período do experimento com agente dessulfurante com fluorita.	81
Figura 5.20: Correlação entre tempo de tratamento e diferença do teor de enxofre(enxofre inicial – enxofre final) no período do experimento com agente dessulfurante com sodalita.	82
Figura 5.21: Correlação entre consumo específico e tempo de tratamento no período do experimento com agente dessulfurante com fluorita.	82
Figura 5.22: Correlação entre consumo específico e tempo de tratamento no período do experimento com agente dessulfurante com sodalita.	83

Figura 5.23: Diferença entre o enxofre inicial e o enxofre final no período do experimento com agente dessulfurante com fluorita.....	83
Figura 5.24: Diferença entre o enxofre inicial e o enxofre final no período do experimento com agente dessulfurante com sodalita. ....	84
Figura 5.25: Razão entre o enxofre objetivado e o enxofre final no período do experimento com agente dessulfurante com fluorita.....	84
Figura 5.26: Razão entre o enxofre objetivado e o enxofre final no período do experimento com agente dessulfurante com sodalita. ....	85
Figura 5.27: Fator K obtido com fluorita nos meses de maio e junho .....	85
Figura 5.28: Fator K obtido com sodalita nos meses de julho a setembro.....	86
Figura 5.29: Comparativo do fator K obtido com fluorita e sodalita .....	86

**LISTA DE TABELAS**

Tabela III.1: Propriedades do magnésio, Mg.....	26
Tabela III.2: Composição típica da albita e nefelina .....	39
Tabela III.3: Composição mineralógica.....	39
Tabela IV.I: Composição dos agentes dessulfurantes utilizados durante o experimento .....	52
Tabela IV.2: Composição típica, em porcentagem em peso, do minério de sodalita.	54
Tabela IV.3: Composição típica do ferro-gusa utilizado no experimento.....	56
Tabela IV.4: Tabela de proporção de massa de amostra para análise de $\text{CaC}_2$ .....	66

**LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

T – Temperatura Kelvin

R – Constante dos gases

a – atividade raoultiana

h – atividade henriana

K – fator para avaliação de eficiência de agente dessulfurante

k – constante de velocidade da reação ( $\text{minutos}^{-1}$ )

ppm – parte por milhão

de-S – dessulfuração

$\Delta G^0$  – variação da energia livre padrão de formação (cal/mol)

ln – logarítimo neperiano

KR – Reator Kambara

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

## RESUMO

O enxofre é considerado um elemento indesejável no aço por ser prejudicial à ductilidade, tenacidade, conformabilidade, soldabilidade e resistência à corrosão, sendo sua presença benéfica somente à usinabilidade. Muitos materiais têm sido usados no processo de dessulfuração do ferro-gusa no pré-tratamento, com destaque para a cal (óxido de cálcio) e carbureto de cálcio. Um dos componentes utilizados nos dessulfurantes é o fluoreto de cálcio (fluorita) cujo papel é de fluidizante da escória formada na dessulfuração. A fluorita é utilizada ainda com algum receio tendo em vista a agressão que pode causar no revestimento refratário, além disso, o flúor disponível na escória gerada pode ser um problema ambiental. Uma alternativa à utilização de fluorita, em alguns casos, é a sodalita nefelínica, um silicato de álcalis que possui óxido de alumínio em sua constituição. Este trabalho focou em contribuir com informações de processo referentes à utilização da sodalita nefelínica em agentes dessulfurantes à base de carbureto de cálcio em carro torpedo como opção a fluorita.

Os trabalhos de acompanhamento destes experimentos foram realizados de maio a setembro de 2011, em uma usina siderúrgica integrada. Neste período foram realizados tratamentos utilizando uma estação de dessulfuração que permite o controle de injeção do agente dessulfurante no ferro-gusa líquido e o levantamento de vários parâmetros para comparação, dentre eles o fator K, um indicador que relaciona o consumo específico do agente dessulfurante com a quantidade de enxofre retirada do metal durante a dessulfuração.

Os resultados mostraram que não houve diferença de eficiência entre o agente dessulfurante com fluorita em sua composição e agente dessulfurante com sodalita. Isso quer dizer que, para agentes dessulfurantes a base de carbureto de cálcio para tratamento de ferro-gusa em carros torpedo é possível substituir a fluorita por sodalita na mesma proporção, com uma pequena vantagem econômica (a sodalita custa em média 60% do valor da fluorita), maior disponibilidade da sodalita em relação a fluorita e escória gerada na dessulfuração livre de flúor.

## ABSTRACT

The sulfur is considered an undesirable element in steel. Its presence can reduce the ductility, toughness, formability, weldability and cause the corrosion resistance. Its presence is beneficial only to machinability. Many materials have been used in the process of desulfurization of pig iron in the pretreatment, especially lime (calcium oxide) and calcium carbide. One of the components used in desulfurizing agents is calcium fluoride (fluorite) which function is fluidizing the slag formed in the desulfurization. The fluorite is still used with some restrictions considering that its use may cause the refractory lining wear, furthermore the available fluorine at the slag can be an environmental problem. An alternative to the use of fluorite, in some cases it is the sodalite nepheline, alkali silicate that has aluminium oxide in its constitution. This paper focused on contribute to process information concerning the use of sodalite in desulfurizing agents based calcium carbide in torpedo car using fluorite as an option.

The works of monitoring of these experiments were conducted from May to September 2011 in integrated steel mill. During this period, treatments were performed using a desulphurization plant that allows the injection control agent desulfurizing in liquid pig iron and survey of various parameters for comparison, including the K-factor, an indicator that relates the specific consumption of desulfurizing agent with amount of sulfur removal of the metal during the desulfurization.

The results showed no difference in efficiency between the desulfurizing agent with fluorite and desulfurizing agent with sodalite. This means that, for agents based desulfurizing agents of calcium carbide for the treatment of pig iron in torpedo cars can be replaced by fluorite sodalite in the same proportion, with a small economic advantage (the sodalite costs an average of 60% less than the fluorite), greater the availability of fluorite over than sodalite and desulfurization slag generated is fluorine-free.

## 1 INTRODUÇÃO

O enxofre é considerado um elemento indesejável no aço por ser prejudicial à ductilidade, tenacidade, conformabilidade, soldabilidade e resistência à corrosão, sendo sua presença benéfica somente à usinabilidade.

O enxofre presente no ferro-gusa é oriundo principalmente do coque, mas também pode estar presente no minério de ferro na forma de sulfetos como: FeS, MnS e FeS<sub>2</sub>. A eliminação do enxofre no alto-forno é bem expressiva devido ao ambiente redutor, mas apesar da eficiência, os valores obtidos de enxofre no ferro-gusa líquido não conseguem atender as especificações, que hoje praticamente não toleram valores acima de 0,015%, chegando a valores da ordem de 0,001% a 0,003% em aços especiais.

Historicamente, o pré-tratamento do ferro-gusa, em escala industrial, iniciou-se no Japão no ano de 1982, nas usinas de Kashima (Sumitomo), Fukuyama (NKK) e Kimitsu (NSC), no intuito de permitir a fabricação, em larga escala, de aço com baixos teores de fósforo e enxofre (SILVA, 1994)

A operação de pré-tratamento do ferro-gusa foi desenvolvida no canal de corrida do alto-forno, na panela de transferência ou no carro torpedo, e teve como objetivo primordial promover a dessulfuração do ferro-gusa, e posteriormente o tratamento de dessiliciação, bem como o tratamento de desfosforação. Para tanto, desenvolveram-se refinados métodos de injeção de reagentes e de agitação mecânica do banho, bem como a utilização de uma diversidade de misturas sintéticas capazes de propiciarem os tratamentos de dessiliciação, dessulfuração e desfosforação, quer individual ou combinadamente. Na figura 1.1 é mostrado em que momento do fluxo de produção do aço é feito o tratamento de dessulfuração do ferro-gusa. Normalmente este tratamento é feito em carro torpedo ou na panela de transferência. Em algumas usinas siderúrgicas o tratamento é feito nos dois reatores. No esquema abaixo é ilustrado um sistema de injeção com lança rotativa no carro torpedo e na panela de transferência.

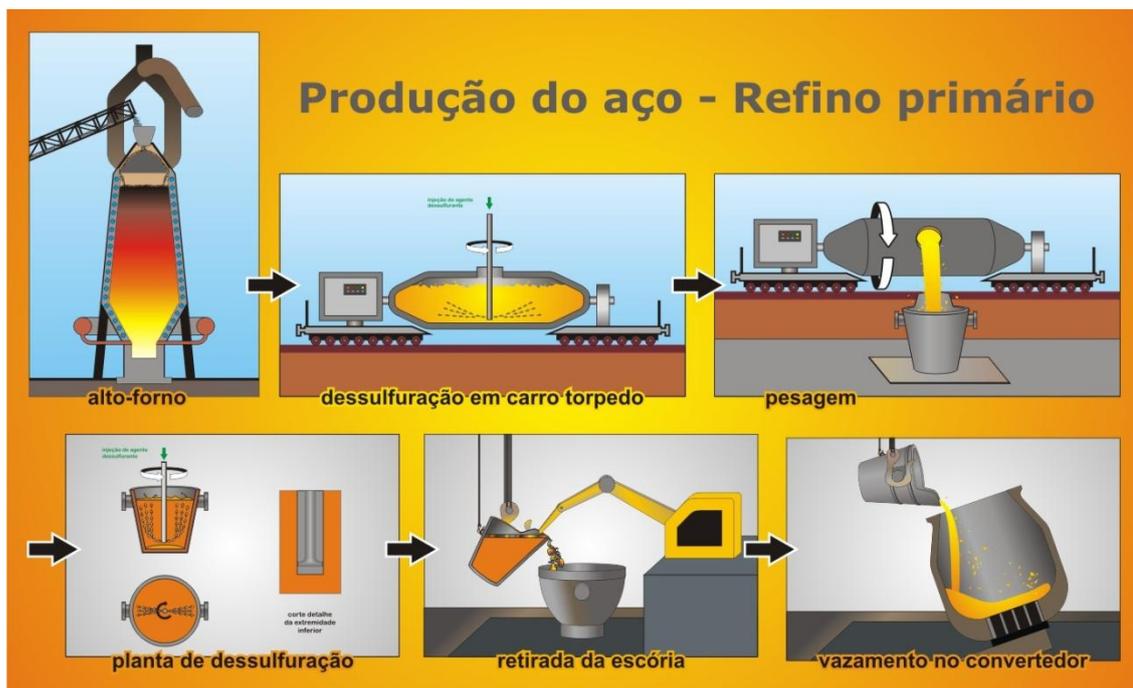


Figura 1.1: Desenho esquemático do fluxo de produção do aço (do alto-forno ao convertedor).

A combinação do pré-tratamento do ferro-gusa e o refino secundário (após o vazamento do aço do convertedor), e todos seus respectivos desenvolvimentos tecnológicos, tornaram-se imprescindíveis às demandas de mercado, harmoniosamente adaptadas às condições locais, peculiares de cada usina.

A importância da tecnologia de injeção de particulados sólidos, nas etapas de pré-tratamento do ferro-gusa e refino secundário do aço, desenvolvido gigantescamente nas duas últimas décadas, tem-se mostrado uma etapa chave para a produção de aços de elevada qualidade e baixo custo.

KOROS (1987) afirma que a importância das operações de pré-tratamento do ferro-gusa visam, de maneira sumária, reduzir o volume de escória nos convertedores; impedir os riscos de projeções; diminuir ou inibir as perdas metálicas na escória; estabilizar a temperatura de tratamento e a composição da carga; além de permitir a conservação dos elementos ligas.

Muitos materiais têm sido usados no processo de dessulfuração do ferro-gusa, com destaque para a cal (óxido de cálcio) e carbureto de cálcio. O magnésio também é utilizado em dessulfuração, mas sua ação é de desoxidação permitindo uma maior eficiência de dessulfuração pela cal ou carbureto.

Na dessulfuração de ferro-gusa em carros torpedo são utilizados diferentes agentes dessulfurantes, sendo que os melhores resultados são obtidos com carbureto de cálcio. Um dos componentes utilizados nos dessulfurantes é o fluoreto de cálcio (fluorita) cujo papel é de fluidizante da escória formada na dessulfuração. A fluorita é utilizada ainda com algum receio tendo em vista a agressão que pode causar no revestimento refratário. Outra restrição a este material é o flúor disponível na escória, que agride ao meio ambiente, além da escassez de fluorita de maior qualidade no mercado brasileiro.

Uma alternativa à utilização de fluorita, em alguns casos, é a sodalita nefelínica, um silicato de álcalis que além de sílica e álcalis, possui óxido de alumínio em sua constituição. Este trabalho visa contribuir com informações referentes à utilização da sodalita substituindo a fluorita em agentes dessulfurantes à base de carbureto de cálcio para dessulfuração de ferro-gusa em carro torpedo.

## **2 OBJETIVOS**

O objetivo deste trabalho é a avaliação da substituição da fluorita por sodalita em agentes dessulfurantes típicos utilizados na siderurgia.

Avaliar a dessulfuração do ferro-gusa em carros torpedo comparando diferentes dessulfurantes à base de carbureto de cálcio, cuja composição tem a sodalita em substituição à fluorita (fluoreto de cálcio).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Desenvolvimento da dessulfuração do ferro-gusa

A dessulfuração do ferro-gusa entre o alto-forno e o convertedor faz parte da tecnologia padrão na indústria do aço há aproximadamente quatro décadas. Essa fase de trabalho na metalurgia do aço é uma medida decisiva para se produzir economicamente aço de alta qualidade.

O tempo que se dispõe para essas transformações não possibilita que se deixe transcorrer essas reações até que se alcance um equilíbrio. Não se consegue alcançá-las com o trabalho de convertedor normal para os baixos conteúdos de enxofre exigidos no aço. Deste conhecimento, surgiu o conceito de reduzir o enxofre do ferro-gusa num processo isolado antes do convertedor. A utilização deste procedimento independente do processo de produção do aço possibilita aliviar o alto-forno e o convertedor do trabalho de dessulfuração e acionar ambos com melhor rentabilidade.

Para a dessulfuração do ferro-gusa são determinantes os seguintes motivos:

- os procedimentos de produção do aço, sobretudo o procedimento “LD” são menos apropriados para se graduar o conteúdo desejado de enxofre no aço.
- os índices de enxofre e de distribuição alcançáveis entre escória e massa fundida de aço são relativamente baixos no convertedor .
- as matérias-primas disponíveis mostram uma tendência a altas concentrações de enxofre; a dessulfuração posterior permite, então, uma maior flexibilidade na escolha da matéria-prima.
- a exigência por aço com baixo teor de enxofre tem aumentado nas últimas décadas.

Um baixo teor de enxofre no aço traz uma série de vantagens:

- melhoria da superfície dos blocos fundidos ou do material de extrusão;
- melhoria da deformabilidade;
- melhor grau de pureza em geral.

Como consequência dos trabalhos experimentais em andamento e projetos de instalações numa série de usinas de aço, houve a necessidade de esclarecer em qual trecho do fluxo de produção deveria acontecer a dessulfuração. Reflexões sobre qualidade e custo tiveram que determinar se o ferro-gusa ou o aço deveria ser dessulfurado. Cada usina determina onde e o quanto dessulfurar. Algumas dessulfuram somente o ferro-gusa, outras dessulfuram também o aço.

### **3.2 Processo de dessulfuração do ferro-gusa**

O processo de dessulfuração de gusa em panelas e carros torpedo nas usinas geralmente consiste na injeção de um material dessulfurante que pode ser constituído de cal micropulverizada e magnésio metálico, carbureto de cálcio e magnésio metálico ou mistura de carbureto de cálcio com outros materiais no seio do banho. A injeção é realizada através de uma lança refratária rotativa ou não, imersa no banho e com a utilização do nitrogênio como gás de arraste. O processo fornece resultados substanciais de redução do teor de enxofre, todavia, alinhado à política de melhoria contínua, a definição de qual dessulfurante utilizar é uma questão permanentemente testada com o objetivo de reduzir custos e maximizar a eficiência do processo de dessulfuração.

No emprego de cal / calcário ou escórias básicas, essas servem como fornecedoras de elétrons. O oxigênio liberado é, dessa forma, dissolvido no ferro-gusa e evita a continuação da dessulfuração. Por este motivo, exige-se que o agente dessulfurante utilizado na dessulfuração do ferro-gusa contenha um complexo que diminua o oxigênio através de elementos como o silício, alumínio ou carbono.

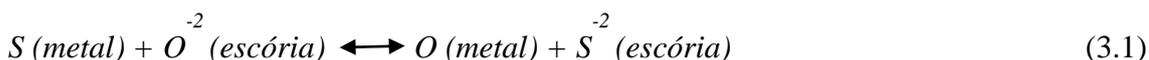
O enxofre apresenta-se dissolvido no ferro-gusa líquido. Para se conseguir uma dessulfuração, deve ser introduzido um material no banho metálico que seja capaz de formar sulfetos insolúveis no ferro-gusa líquido. Na prática industrial, procura-se obter um ajuste, o mais completo possível, de todas as reações de equilíbrio relevantes para o procedimento sob as condições informadas. Para os estados finais das transformações

possíveis de se alcançar (equilíbrio), a energia livre das reações em questão é determinante.

### 3.3 Reações de Dessulfuração (De-S)

TAKANO (1997) ressalta a importância de se entender o sistema composto pelo enxofre no ferro-gusa e então dos estudos para compreender qual (is) alternativa(s) em termos dos elementos que formam sulfetos ou oxissulfetos sólidos estáveis no seio do metal líquido e apresentam baixo produto de solubilidade do enxofre e do elemento formador do sulfeto. Conhecendo-se esses elementos e suas propriedades pode-se trabalhar de maneira a transformar o enxofre do ferro-gusa em sulfetos estáveis, os quais seriam depois retirados através de uma escória básica, redutora e fluida capaz de absorver os produtos da reação de dessulfuração, mantendo-os em baixa atividade para evitar a reversão.

Dentre as condições necessárias, de acordo com TAKANO (1997), existem fatores termodinâmicos que favorecem a reação de dessulfuração e sua retirada do produto da reação pela escória, sendo a reação de de-S expressa como:



Os principais aspectos termodinâmicos e cinéticos da dessulfuração de ferro-gusa, segundo SILVA (2002) e TAKANO (1997) podem ser assim resumidos:

- escórias básicas e saturadas com CaO;
- escórias com baixo potencial de oxigênio;
- escórias fluidas (adições de fluorita que fluidifica a escória sem alterar muito seu potencial dessulfurante);
- composição de escória que conduz a altas capacidades de sulfeto ou de enxofre, e por consequência, alto coeficiente de partição de equilíbrio entre escória e metal;
- composição do ferro-gusa que conduz ao alto coeficiente de atividade de enxofre e baixa atividade de oxigênio (desoxidação com Si ou Al);

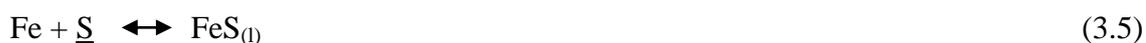
- mecanismos que auxiliam o transporte de enxofre do metal até a interface metal-escória.

A reação de dessulfuração do ferro-gusa é regularmente feita por elementos químicos com alta afinidade pelo enxofre e segundo FINARDI (1997), é efetuada por duas reações:

1) Reações de escorificação:



2) Reação de precipitação



FINARDI (1997) afirma que a cinética de reação de dessulfuração depende do mecanismo de transporte de massa, sendo a forma física do reagente preponderante nessa cinética. Os equipamentos para dessulfuração devem ser desenvolvidos para aumentar a eficiência do processo e o rendimento dos reagentes.

Segundo TAKANO (1997), sob ponto de vista cinético é importante conhecer as alternativas para melhorar este transporte de enxofre no metal. Estas alternativas podem ser resumidas em dois grupos gerais:

- agitação do banho, seja por meios pneumáticos, eletromagnéticos ou com geração “in situ” de gases (no interior do banho).
- injeção de componentes fortes formadores de sulfetos, com formação de sulfetos ou oxissulfetos também “in situ” (no interior do banho), estes compostos sendo flutuados via bolhas gasosas, normalmente provenientes do próprio gás de injeção, e sendo recolhidos numa escória sintética: fluida (injeção simultânea de fluxantes), com alta capacidade de enxofre (saturada em CaO), e com baixo potencial de oxigênio (injeção simultânea de desoxidantes).

O controle e garantia de condições de baixos potenciais químicos do oxigênio dissolvido no metal líquido são vitais para a obtenção de um bom desempenho de dessulfuração. As operações de pré-desoxidação, desoxidação e pós-desoxidação do ferro-gusa são métodos industriais consagrados para a obtenção de elevados índices de dessulfuração e inibição da reversão de enxofre, ao término do tratamento. A etapa de pré-desoxidação pode ser conduzida pela adição de agente desoxidante, no canal de corrida do alto-forno e mesmo no reator, quando do seu enchimento. Por outro lado, a etapa de desoxidação é conduzida, durante o processo de dessulfuração, pela incorporação do elemento desoxidante ao reagente dessulfurante.

A atividade do anion oxigênio na escória é, geralmente, medida indiretamente, através de índices industriais, notadamente a basicidade. Existem vários índices de basicidade cuja utilização é relatada na literatura. Procuram expressar a capacidade dos óxidos de doar anions oxigênio ao sistema; por consequência, escórias básicas se definem como aquelas apresentando altos valores de atividade do anion oxigênio. Uma escala preliminar de basicidade poderia ser formada, citando, em ordem decrescente de basicidade, os óxidos seguintes:  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ .

WEPLER (1984) cita a seguinte relação: Na dessulfuração com um óxido é introduzido para cada átomo de enxofre um átomo de oxigênio no ferro-gusa. Isso significa que para 100 ppm de enxofre retirado do banho, 50 ppm de oxigênio é introduzido no processo. Dos metais relacionados com uma dessulfuração, todos têm uma afinidade maior com o oxigênio do que com o enxofre, exceto o sódio. O sódio forma um sulfeto que é do ponto de vista da termodinâmica, mais estável do que o óxido (figuras 3.10,3.11, ANEXOS 1 e 2).

### **3.4 Agentes Dessulfurantes**

Segundo KIRMSE (2006) é comum que as misturas dessulfurantes tanto para uso em carro torpedo como para uso em panela sejam compostas por um agente dessulfurante, um agente desoxidante e um fundente. Cada prática e usina determinam qual mistura

melhor se aplica a situação da planta. De uma forma clássica uma reação de dessulfuração pode ser assim expressa:



M é um metal.

A é um não metal, semi-metal ou composto.

Onde devem ser obedecidos os requisitos:

“M” e “S” têm que ter afinidade química;

“MS” deve ser estável;

“Se MA for mais estável que MS então “A” deve ser consumido;

“M” e “S” devem estar em contato;

Vários insumos são utilizados para dessulfuração do ferro-gusa, dentre eles:

- carbureto de cálcio
- cal calcítica
- magnésio metálico
- misturas dessulfurantes, que contém mais de um dos componentes acima, além de adições de outros materiais.

### **3.5 Injeção de Agentes Dessulfurantes**

Estes insumos são injetados no seio do banho metálico em carros torpedo ou painelas. Segundo FINARDI (1997), o princípio da introdução de sólidos no ferro líquido pelo processo de injeção pneumática é relativamente simples. O sólido é carregado por um gás inerte através de um sistema adequado de transporte, sendo introduzido abaixo da superfície do metal líquido. A reação sólido-metal ocorre à medida que o reagente sobe para a superfície do metal.

Em carros torpedo os insumos são adicionados através de lanças de injeção. Em painelas

através de lanças de injeção ou impeler (processo KR). Através de lanças de injeção os insumos podem ser adicionados por mono-injeção, co-injeção ou multi-injeção. A mono-injeção é um sistema de injeção onde somente um insumo por vez pode ser injetado durante o processo de dessulfuração. Este sistema é utilizado para injeção de agentes dessulfurantes com vários componentes, ou seja, misturas dessulfurantes. Normalmente tem-se um sistema com um silo de recebimento do insumo para dessulfuração e um vaso para injeção, conforme figura 3.1 a seguir:

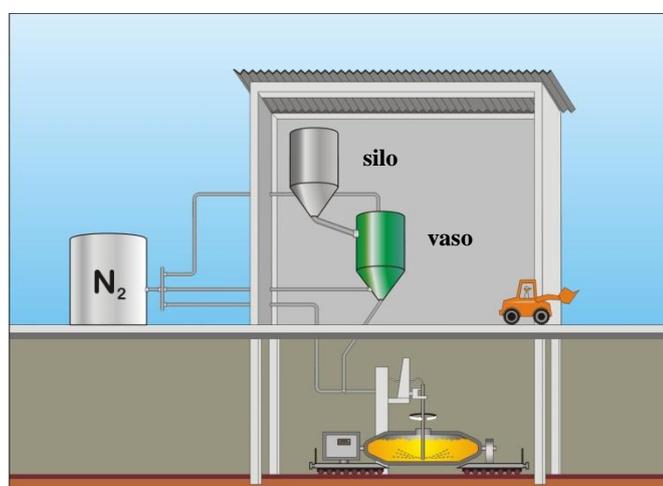


Figura 3.1: Desenho esquemático de um sistema de mono-injeção para dessulfuração de ferro-gusa em carro torpedão.

O sistema de co-injeção permite a injeção paralela de dois insumos de uma só vez, através de dois silos de recebimento, dois vasos de injeção que recebem o material do silo correspondente e fazem a injeção conjunta através da interligação da tubulação que liga os dois vasos de injeção, conforme ilustra a figura 3.2.

A multi-injeção permite a injeção de mais de dois insumos por vez. Da mesma forma que na co-injeção, é necessário o recebimento e estocagem dos insumos separadamente, porém o controle da injeção permite injetar quantidades diferentes e em momentos diferentes da dessulfuração, de acordo com a figura 3.3:

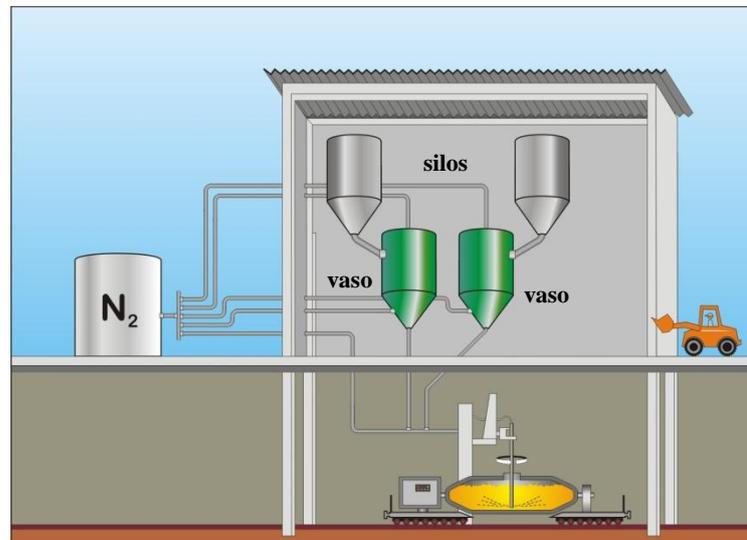


Figura 3.2: Desenho esquemático de um sistema de co-injeção para dessulfuração de ferro-gusa em carro torpedão.

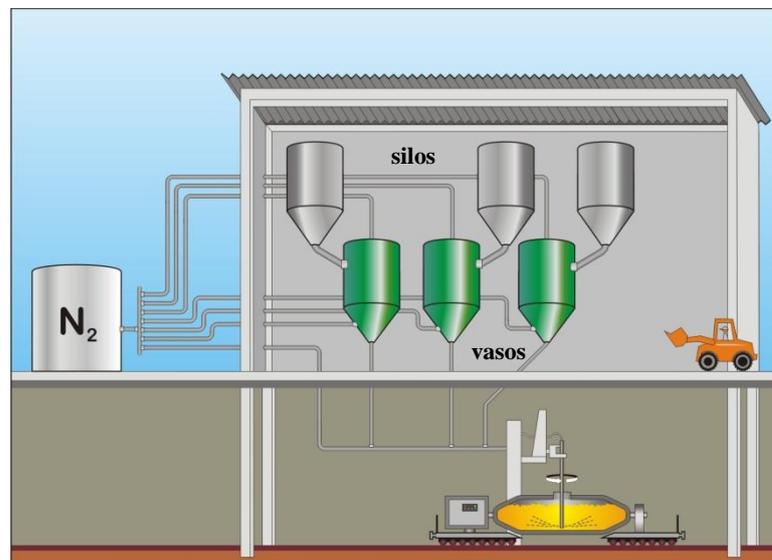


Figura 3.3: Desenho esquemático de um sistema de multi-injeção para dessulfuração de ferro-gusa em carro torpedão.

As lanças de injeção são componentes importantes dos sistemas de injeção. Atualmente trabalha-se nas usinas com tipos diferentes de lança. De acordo com FINARDI (1997) em virtude da geometria inadequada para dessulfuração do carro torpedão (grande extensão e pequena profundidade de metal líquido), são utilizadas duas alternativas de

lanças para aumentar o tempo de residência do dessulfurante: lança inclinada com uma única saída lateral e lança vertical com uma ou duas saídas laterais (lança em T), conforme figuras 3.4 e 3.5:

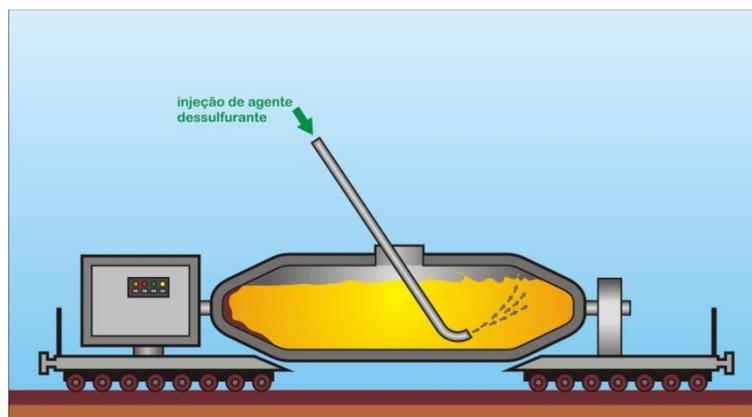


Figura 3.4: Desenho esquemático da lança inclinada com uma única saída lateral para injeção em carro torpedo.

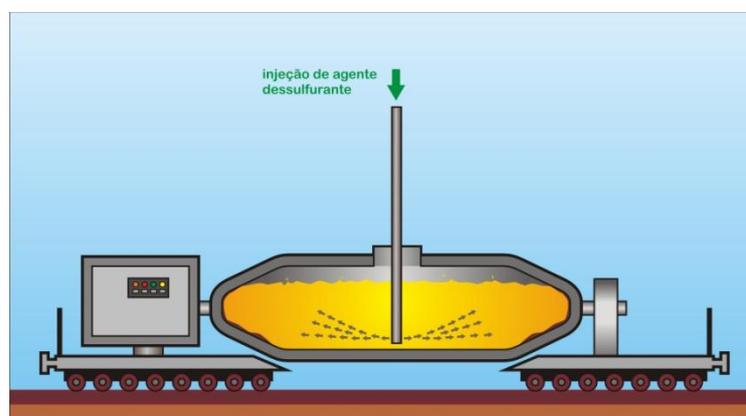


Figura 3.5: Desenho esquemático da lança vertical com duas saídas laterais (lança em T) para injeção em carro torpedo.

RIBEIRO et al. (1996) mostraram que a injeção profunda de agentes dessulfurantes é a forma mais eficiente de se remover o enxofre do ferro-gusa líquido, comparando com colocação de agente dessulfurante sobre a superfície do ferro-gusa líquido e posterior agitação e também colocando o agente dessulfurante no fundo da panela e posterior agitação. A reação direta do agente dessulfurante parece ser o meio mais efetivo para o processo, uma vez que se trabalhando apenas com a escória de topo não se conseguiram

resultados comparáveis com os de operação normal, ou seja, injeção do dessulfurante no banho metálico.

### **3.6 Insumos utilizados na dessulfuração**

#### **3.6.1 Carbureto de cálcio, (CaC<sub>2</sub>)**

O carbureto de cálcio é um produto sólido, duro, compacto de peso específico 2,22 a 2,30 g/cm<sup>3</sup> de cores variando de cinza-marron até quase preto-azulado. A sua fratura oferece aspecto de amorfo a cristalino. Estas variações cromáticas e morfológicas correspondem aos teores de pureza do carbureto. Quimicamente puro, é cristalino, incolor, transparente. É um redutor muito ativo, insolúvel na maioria dos solventes, mas decompõe-se rapidamente na presença de água em reação energeticamente exotérmica, gerando acetileno e hidróxido de cálcio. A sua temperatura de fusão fica em torno de 2300° C.

A dessulfuração do ferro-gusa com carbureto de cálcio representa uma transformação de material num sistema disperso. O processo de entrada por meio do sopro deve conduzir a melhor emulsificação possível do carbureto de cálcio no ferro-gusa.

Uma alta temperatura do ferro-gusa favorece a dessulfuração com carbureto de cálcio; fala-se de uma “boa” temperatura quando o ferro-gusa está a 1350 °C ou acima desse valor. Cada vez mais fica constatado que também a 1.280 °C podem ser alcançados bons resultados. Se isso pode levar de volta às condições operacionais especiais, como em combinação com uma boa mistura na hora do sopro, não foi detalhado nos poucos relatos sobre o assunto (Relatório interno White Martins, Introdução à produção do carbureto de cálcio).

##### **3.6.1.1 Produção de Carbureto de Cálcio**

É interessante observar que a produção do carbureto de cálcio é um dos processos

industriais cuja essência não tem tido muitas modificações até hoje. Basicamente é produzido fundindo uma mistura de cal virgem e carvão, num meio de alta temperatura, na faixa de 1800° C a 2200° C. O meio mais moderno é o forno elétrico onde a operação tem caráter contínuo.

A qualidade do carbureto de cálcio fica determinada pela quantidade de acetileno produzido pelo carbureto de cálcio, reagindo com água, e se expressa em litros por kg. Não se consegue no forno elétrico a arco um produto 100% puro por desequilíbrios termodinâmicos da operação. O carbureto de cálcio contém 1 – 2 % de Carbono em peso e 15 – 20 % de CaO com liga no cristal misto e acima de 75% de CaC<sub>2</sub> (Relatório interno White Martins, Introdução à produção do carbureto de cálcio).

### 3.6.2 Reações de dessulfuração com carbureto de cálcio

O carbureto de cálcio decompõe-se rapidamente, quando em contato com o metal líquido, liberando cálcio. Apresenta alta eficiência química de dessulfuração, e reage com o banho segundo as seguintes reações:



E, ainda



Deste modo as partículas de CaO geradas participam do processo de dessulfuração:



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

A constante de equilíbrio da reação de dessulfuração pelo carbureto (3.10), segundo VORONOVA, 1983 é expressa como:

$$\ln K = \log \left( \frac{1}{[S] f_s} \right) = \frac{19000}{T} - 6,28 \quad (\text{equação 3.1})$$

Onde:

T – temperatura Kelvin

$f_s$  – coeficiente da atividade henriana do enxofre

[S] – teor de enxofre no ferro-gusa

Para temperatura de pré-tratamento do ferro-gusa, o teor de enxofre no metal líquido é extremamente baixo, cerca de  $1,6 \times 10^{-7}$  a  $1250^\circ\text{C}$ . Contudo, as condições cinéticas para a interação entre o enxofre dissolvido no metal líquido e as partículas de carbureto de cálcio dependem de vários parâmetros, tais como: distribuição de tamanhos das partículas, taxa de injeção, profundidade de injeção, relação sólido/gás e tempo de residência das partículas, teor de agentes desoxidantes ou dessulfurantes adicionais; teor de enxofre inicial no ferro-gusa, composição do ferro-gusa líquido e temperatura de tratamento. Pode-se afirmar que a dificuldade do processo de dessulfuração depende da intensidade da dispersão ou grau de contato das partículas de carbureto de cálcio com o banho metálico.

Na usina de Bruckhausen, August Thyssen\_Hutte AG, (AHT), Alemanha, misturas à base de carbureto de cálcio foram utilizadas para a dessulfuração do ferro-gusa no interior de carros torpedos, substituindo a prática de uso de barrilha, segundo HAASTERT et al. (1975). Os resultados mostraram pouca influência da escória do alto-forno sobre o processo de dessulfuração do ferro-gusa. Com esta opção, além da diminuição da severidade das projeções, a frequência de parada do carro torpedo para reforma e manutenção do revestimento refratário decresceu consideravelmente, justificando ou corroborando a mudança do agente dessulfurante.

Conforme verificado na figura 3.6, a eficiência dessulfurante de misturas à base de carbureto de cálcio é sensivelmente modificada pelo aumento da proporção relativa

deste componente e pelo tipo e proporção de sub-reagentes, tais como: carbonato de cálcio, óxido de cálcio, magnésio ou carbono. O aumento do carbureto de cálcio no agente dessulfurante eleva sobremaneira o índice de eficiência de dessulfuração.

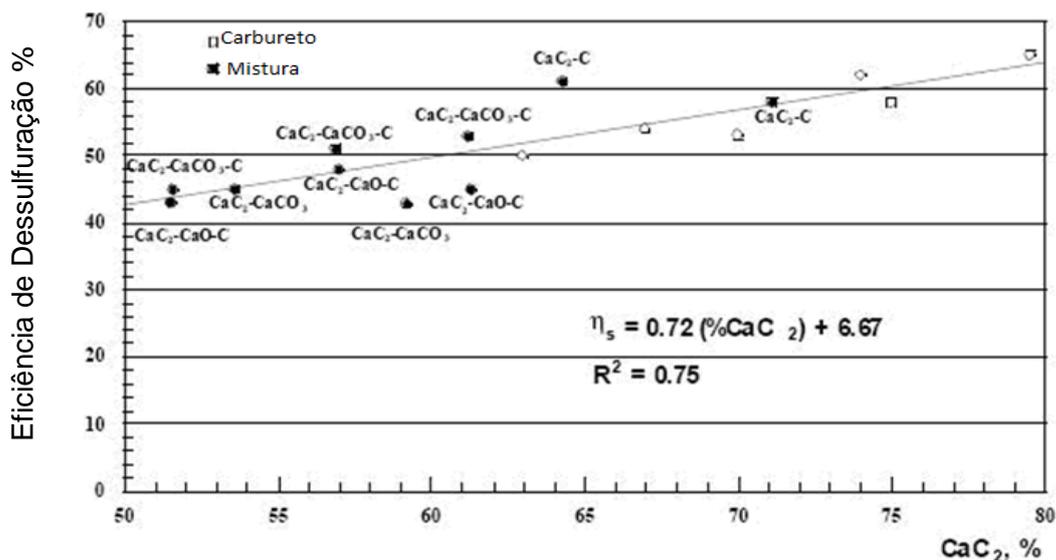


Figura 3.6: Efeito da proporção de carbureto de cálcio na mistura dessulfurante sobre a eficiência de dessulfuração (RIPOSAN et al.,2006)

A importância da profundidade de injeção ou de imersão do reagente dessulfurante advém da possibilidade de maximização do tempo de residência acelerando a eficiência de dessulfuração desde que a interação reagente e o enxofre dissolvido no banho metálico seja garantida. A figura 3.7 mostra o efeito da profundidade de imersão sobre o valor do fator K (indicador utilizado para avaliar eficiência de dessulfuração) no tratamento de dessulfuração do ferro-gusa no carro torpedo e na panela. Os resultados denotam que o fator K relativo ao carbureto de cálcio para a panela e o carro torpedo são virtualmente equivalentes. Isto indica que a agitação no interior do carro torpedo é igualmente boa, desde que a profundidade de imersão do carbureto na panela e no carro torpedo seja a mesma. A figura 3.7 denota o efeito do volume de ferro-gusa líquido tratado por injeção de carbureto de cálcio no carro torpedo, com lança inclinada de 20° em relação ao eixo vertical de simetria do reator, sobre a magnitude do fator K relativo ao dessulfurante. Se o valor de K é alto, o consumo do reagente é baixo. Os resultados indicam que o aumento do volume de ferro-gusa tratado, ou da profundidade da lança,

incorre em maior eficiência de utilização do agente dessulfurante, certamente, em virtude do aumento do tempo de contato metal-partícula, na região do reator transitório. Na figura 3.7 observa-se que a magnitude do fator K cresce de 0,08 para 0,14, se o reator é repleto de ferro-gusa líquido, isto é, se o volume de ferro-gusa a ser tratado cresce de 150 a 250 toneladas de gusa, respectivamente, resultando em menor consumo específico de carbureto de cálcio.

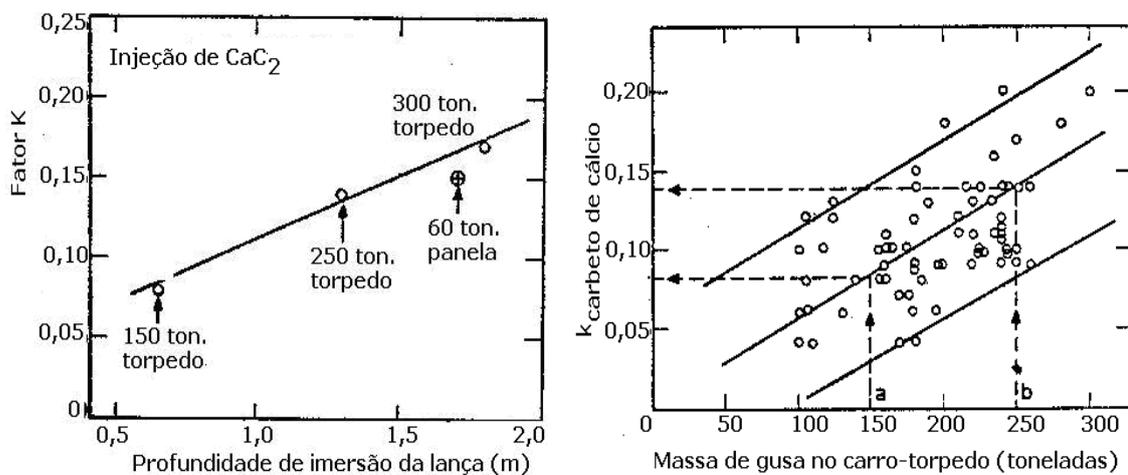


Figura 3.7 - Efeito da profundidade de imersão da lança sobre o fator K e efeito do volume de gusa tratado sobre o valor do fator K (SANDBERG,1977 )

Os resultados acima e outros disponíveis na literatura técnica aberta demonstram a capacidade dessulfurante do carbureto de cálcio, quer por injeção como por dispersão mecânica, com baixíssima geração de escória. Existem evidências que, (vide Figura 3.8) o carbureto de cálcio se decompõe em cálcio vapor, deixando para trás carbono na forma grafítica e um núcleo de carbureto residual.

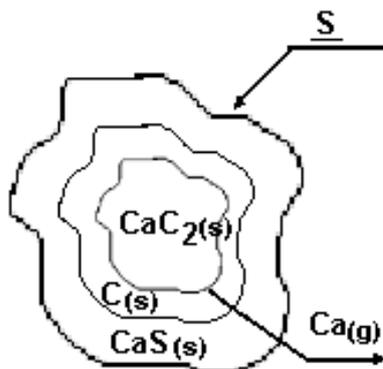


Figura 3.8: Topologia da reação do carbeto.

O cálcio gasoso atravessa a carapaça de grafita, bem como aquela formada pelo  $\text{CaS}$  produto da reação, sem grandes dificuldades. O enxofre é transportado pelas correntes de convecção através de uma camada limite de metal adjacente à carapaça de  $\text{CaS}$ . Portanto o sítio da reação  $\text{Ca} + \text{S} = \text{CaS}$  seria a interface entre a camada de  $\text{CaS}$  e o metal. As camadas de  $\text{CaS}$  e de carbono grafítico tendem a crescer ao longo do tempo. Entretanto a etapa controladora do processo seria o transporte de enxofre através da camada limite. Entre o carbureto de cálcio e o  $\text{CaS}$  não existe solubilidade. Nas baixas atividades de oxigênio no ferro-gusa, é provável a dissociação do carbureto de cálcio.

O carbureto de cálcio é um produto de dessulfuração que age de forma redutora. Nos baixos teores de oxigênio no ferro-gusa ocorrem reações relativamente lentas. A dessulfuração com carbureto de cálcio ocorre como reação de matéria sólida. Por esse motivo, é de especial importância estabelecer o melhor contato possível com o ferro-gusa. Essa meta é a causa para a variedade dos processos que se tornaram conhecidos e as variações da composição dos produtos de dessulfuração. Na injeção de carbureto de cálcio em gusa, a decomposição do mesmo dificulta a dissolução de carbono resultante (da decomposição) e esta camada de carbono pode agir como barreira para difusão de cálcio do interior da partícula. O mesmo não ocorre quando da adição em aços. Portanto partículas finas de carbureto de cálcio melhoram a cinética e a eficiência de dessulfuração em gusa. (TAKANO,1997)

### 3.6.3 Cal

O óxido de cálcio, comumente chamado de cal, cal virgem ou cal virgem calcítica tem temperatura de fusão de 2.587°C e densidade 0,9 a 1,3 g/cm<sup>3</sup>.

No início da procura por produtos apropriados para o processo de dessulfuração do ferro-gusa, trabalhou-se com cal/calcário. O baixo preço da cal e sua grande disponibilidade têm sido o grande atrativo na sua utilização como material dessulfurante. FINARDI (1997) destaca que a dessulfuração do gusa líquido pela cal inicialmente ocorre de acordo com a seguinte reação:



Como o teor de oxigênio dissolvido no ferro-gusa líquido é muito baixo, a reação inicial é rápida e o oxigênio liberado reage com o silício ou carbono de acordo com as reações:



Quando o silício não participa da reação, a cal é recoberta por uma camada de sulfeto de cálcio, complicando o prosseguimento da reação. O enxofre do metal líquido inicialmente se difunde para a interface CaS-Metal. Posteriormente, os íons de enxofre difundem através da camada de sulfeto de cálcio até a interface CaO-CaS, onde ocorre a reação de dessulfuração, aumentando a espessura da camada de sulfeto. O oxigênio liberado na reação terá de se difundir através da camada de sulfeto para a interface CaS-Metal, onde finalmente irá reagir. Quando o silício participa da reação, é formada a sílica ou silicato de cálcio, com o oxigênio liberado. A cal ficará envolta por duas camadas, sendo a interna de silicato e a externa de sulfeto. A reação de dessulfuração irá incluir a difusão adicional de íons de silício. A reação de dessulfuração ocorre na interface CaS-Silicato. À medida que a reação prossegue, as camadas de sulfeto e de silicato se tornam mais espessas, dificultando ou até anulando o processo de dessulfuração.

SILVA (2002) ilustra que quando 15% da partícula de CaO é convertida em CaS, o poder dessulfurante da Cal é praticamente aniquilado. Essas partículas de CaO envolvidas de silicatos e sulfetos, só podem dar prosseguimento ao processo de dessulfuração após a escorificação destes.

Como dito, FINARDI (1997) destaca que a dessulfuração do ferro-gusa com a cal é dificultada pela difusão através de camadas de produtos de reação, o que reduz sensivelmente a cinética do processo de dessulfuração. Com isso há a necessidade de que a granulometria da cal seja muito pequena para aumentar área superficial e facilitar a interação do metal com a massa de cal adicionada.

Na figura 3.9 (e ANEXO 1), pode-se verificar a variação de energia livre padrão de formação de vários sulfetos metálicos em função da temperatura, conhecido como Diagrama de Ellingham. Observa-se a relação de alguns elementos metálicos na formação de sulfetos e a respectiva energia livre de formação.

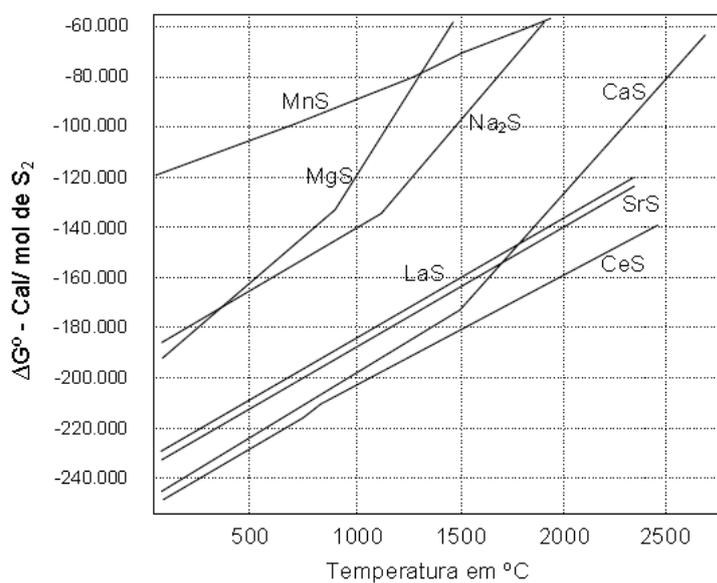


Figura 3.9: Gráfico de variação de energia livre padrão de formação de sulfetos metálicos em função da temperatura - Diagrama de Ellingham (WILSON,1980, citado por KIRMSE,2006).

Consulta ao Diagrama de Ellingham, Figura 3.10 (e ANEXO 2), permite observar que o

Cálcio é também o mais ávido formador de óxidos de todos os elementos. Isso leva a uma conclusão óbvia de que deve haver uma competição entre a formação de sulfeto ou óxido pelo Cálcio. (KIRMSE,2006)

Quando então se compara, na figura 3.11, WILSON (1980) a energia de ligação do cálcio vê que há uma habilidade deste em formar óxido, sulfeto e carbureto de cálcio, respectivamente. Isso leva a concluir pela eficiência do cálcio na formação de sulfeto, isto é, é um bom elemento para desulfuração de gusa, porém o requisito de baixo potencial de oxigênio é fundamental, principalmente se o material usado para a dessulfuração for a cal (CaO).

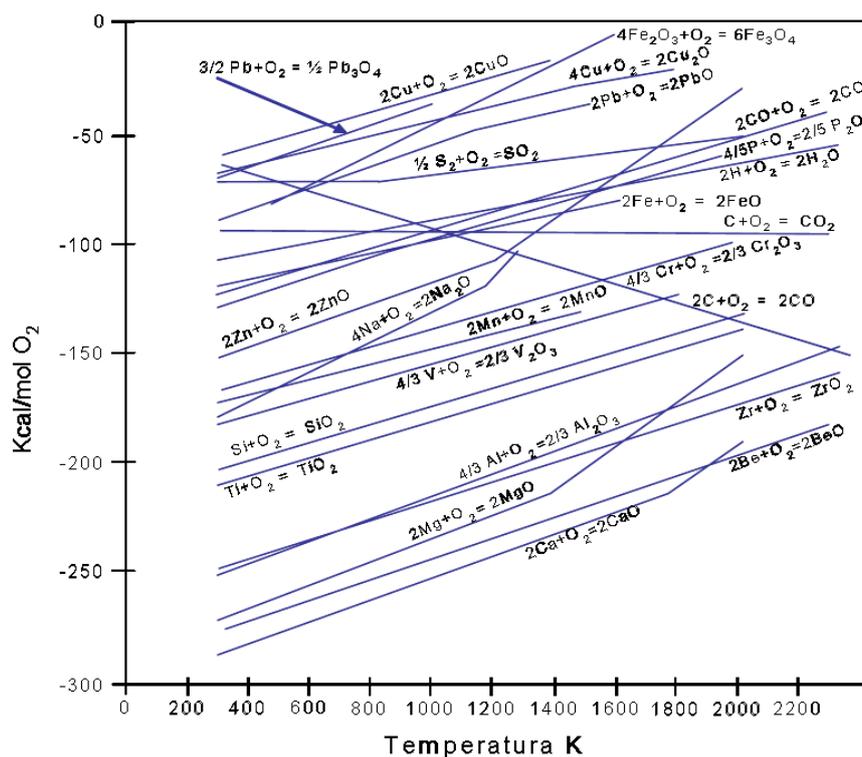


Figura 3.10: Gráfico de variação de energia livre padrão de formação de óxidos metálicos em função da temperatura -Diagrama de Ellingham (WILSON,1980 citado por KIRMSE,2006)

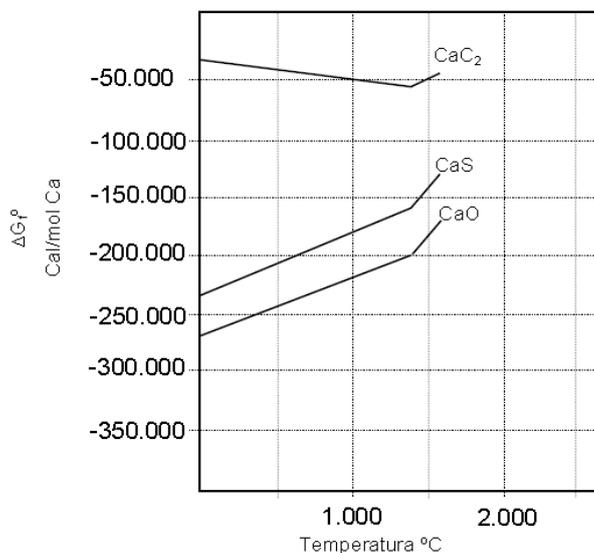


Figura 3.11: Gráfico de variação de energia livre de formação de óxido de cálcio, sulfeto de cálcio e carbureto de cálcio em função da temperatura (WILSON, 1980, citado por KIRMSE, 2006).

SAXENA (1997) destaca um modelo termodinâmico para formação de sulfetos tal como descrito na equação:



$$k = \frac{a_{\text{CaS}} \cdot P_{\text{CO}}}{a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{C}} \cdot \%S \cdot f_S} \quad (\text{equação 3.2})$$

Onde:

$a_{\text{CaO}}$  e  $a_{\text{CaS}}$  representam, respectivamente, a atividade do CaO e CaS na escória;

$a_{\text{C}}$  é a atividade do carbono no ferro-gusa;

$f_S$  é o coeficiente da atividade do enxofre no metal;

$P_{\text{CO}}$  é a pressão parcial do CO.

Considerando a temperatura do ferro-gusa de 1300°C ( $k=183$ , onde  $k=e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$ ), assumindo que o CaS e CaO são sólidos ( $a_{\text{CaO}}$  e  $a_{\text{CaS}} = 1$ ) e gusa com carbono saturado ( $a_{\text{C}}=1$ ), tem-se:

$$183 = \frac{P_{CO}}{\%S \cdot f_S} \quad (\text{equação 3.3})$$

Para  $P_{CO}=1\text{bar}$  e  $f_S=5$  para ferro-gusa saturado em carbono, a concentração no metal de enxofre de equilíbrio seria:

$$\%S = \frac{1}{183 \times 5} \approx 0,001 \quad (\text{equação 3.4})$$

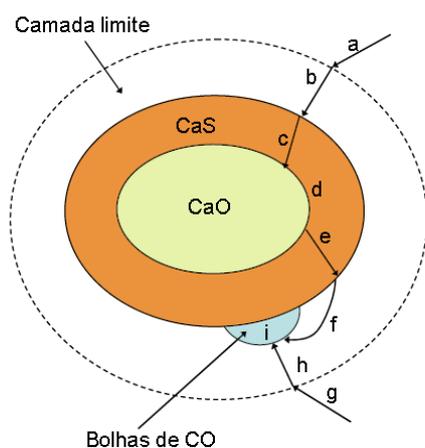
Esse cálculo termodinâmico mostra que a cal como agente dessulfurante pode reduzir o teor de enxofre para valores extremamente baixos quando se mantém um bom contato entre a massa metálica e as partículas de cal.

Segundo SAXENA (1997) essa eficiência de dessulfuração enfrenta alguns problemas pelo fato da dessulfuração liberar íons de oxigênio e gerar o englobamento das partículas de cal pelo silicato e/ou sulfeto de enxofre e assim, como já citado, dificultar o prosseguimento da reação.

No caso da presença de escórias (reagentes) líquidas algumas considerações podem ser feitas. Como já citado, o processo de dessulfuração pode ser descrito a partir da reação  $[S] + (O^2) = (S^2) + [O]$ , e logo a partir de um mecanismo cinético assim descrito:

- transferência de enxofre do seio do metal para a interface metal-escória;
- transferência de íons de oxigênio do seio da escória para a interface metal-escória;
- reação química na interface de reação;
- transferência de oxigênio da interface de reação para o seio do metal;
- transferência de íons de enxofre da interface para o seio da escória.

Propostas de otimização de tal processo de dessulfuração devem ser embasadas nos aspectos termodinâmicos e cinéticos implícitos no mecanismo acima. Na Figura 3.12 ilustram-se algumas etapas do processo de dessulfuração, SILVA (2005).



### Etapas de reação

- a- difusão do enxofre pelo gusa
- b- difusão do enxofre pela CL
- c- difusão do enxofre pelo CaS
- d- reação na interface
- e- difusão do oxigênio pelo CaS
- f- difusão do oxigênio pela CL
- g- difusão do carbono pelo gusa
- h- difusão do carbono pela CL
- i- formação do CO na interface

Figura 3.12: Etapas do processo de dessulfuração com CaO (SILVA,2005).

A formação de um determinado composto a partir de elementos químicos distintos corresponde à etapa chamada de “Reação Química”, a qual é a expressão da capacidade que os reagentes têm de se ligarem quimicamente. A outra etapa do processo corresponde ao mecanismo que cause o contato dos elementos, a qual seria a etapa de “Transporte de massa”. No caso da dessulfuração de gusa, a retirada do enxofre, como já previamente delineado, nada mais é que formar uma associação entre o enxofre e o agente de-S, dando resultado a um composto estável. A etapa “Reação Química”, nesse caso, se mostra endotérmica, sendo favorecida pelo aumento de temperatura. No entanto as temperaturas envolvidas são altas o suficiente de modo a excluir a etapa “Reação Química” como controladora do processo; existe virtual equilíbrio de distribuição de enxofre na interface de reação.

O efeito de aumento de temperatura se deve ao aumento da força motriz das etapas de transporte (via crescimento do coeficiente de partição de enxofre, da Capacidade Sulfídica  $[C_S]$ , a bem dizer do grau de desequilíbrio do sistema) bem como da influência positiva sobre alguns parâmetros cinéticos. O campo de estabilidade das escórias líquidas cresce, diminuindo a ocorrência de escórias secas. A viscosidade da escória decresce. Como consequência melhora a cinética de incorporação de particulados. Outra condição mantida constante, uma menor viscosidade, implica em aumento da interface metal/escória, por exemplo, através de maior grau de emulsificação.

### 3.6.4 Magnésio e ligas de magnésio

A tabela III.1 a seguir mostra algumas das propriedades do magnésio metálico utilizado como insumo de dessulfuração:

Tabela III.1: Propriedades do magnésio, Mg:

Número atômico	12
Peso atômico	24,32 g/mol
Peso específico, estado sólido	1,75 g/cm <sup>3</sup>
Peso específico, estado líquido	1,57 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de fusão	651 °C
Temperatura de ebulição	1.097 °C

A solubilidade do magnésio no ferro-gusa cresce com o aumento da temperatura. Paralelamente a isso, aumenta a pressão de vapor do magnésio. Os dois fatores determinam a eficácia. Durante a dessulfuração com teor de enxofre cada vez mais baixo no ferro-gusa, cresce a solubilidade do magnésio.

Segundo FINARDI (1997) a utilização de magnésio como agente dessulfurante não é novidade. Um dos processos pioneiros foi a imersão de magnésio para a simultânea dessulfuração e adição de magnésio em ferro fundido contaminado com enxofre e destinado a produção de peças em ferro nodular. A sua utilização é anterior a 1960. A dessulfuração com magnésio em grânulos injetados no metal líquido foi desenvolvido na Ucrânia no início dos anos sessenta. A sua utilização foi introduzida nos EUA nos anos setenta, se estendendo posteriormente para os outros países da América do Norte. O magnésio puro na forma de grânulos disponível no mercado e destinado à dessulfuração é normalmente coberto por uma camada de óxido protetora ou misturado com quantidades moderadas de cal (5 a 10%). Nessas condições, o seu manuseio é relativamente seguro, não apresentando eminente risco de explosão.

Quando o magnésio é introduzido no ferro líquido, é dissolvido de acordo com as transformações:  $Mg_{(s)} \rightarrow Mg_{(l)} \rightarrow Mg_{(g)} \rightarrow \underline{Mg}$  (3.15)

O magnésio reage com o enxofre por uma das reações seguintes:



Ao contrário dos outros agentes dessulfurantes considerados, que são praticamente insolúveis no ferro líquido, a solubilidade do magnésio é apreciável. O carbono aumenta sensivelmente a solubilidade do magnésio. Comparativamente ao ferro puro, a solubilidade do magnésio aumenta quatro vezes para um teor de carbono de 4%.

Para aumentar a eficiência do magnésio como dessulfurante, os seguintes fatores são importantes:

- baixas temperaturas de tratamento.
- adição progressiva de magnésio para possibilitar a sua dissolução.
- grande profundidade de injeção.

Uma consequência é que o carro torpedo é um recipiente inadequado para a dessulfuração por magnésio. A panela de transferência propicia melhores resultados.

### 3.6.5 Misturas do magnésio com cal

KOROS et al. (1976) propuseram acrescentar cal ao magnésio com um segundo aparelho de sopro. Os dois produtos foram misturados na lança; o princípio do método de co-injeção foi descoberto. Foram rapidamente constatadas bolhas menores do que as bolhas de magnésio formadas. Do mesmo modo, reconheceram-se outras vantagens sobre esse conceito, principalmente que a relação dos dois componentes pode mudar muito rapidamente. Problemas com a composição e a separação da mistura são anulados.

O magnésio foi misturado à cal nos procedimentos de mono-injeção, ou seja, injeção de cal e magnésio previamente misturados. Essa cal na mistura só pode ser eficaz de forma limitada, pois as partículas de cal ficam sobrenadando na superfície da bolha (formada a

partir do magnésio em vapor e do gás de sustentação) devido à má propriedade umectante com a matéria fundida do ferro-gusa. Estipula-se que ela valha para cerca de 70 % da cal produzida em peso. A parte de magnésio age de forma semelhante à do sopro do magnésio sozinho. As partículas de cal ficam expostas a um baixo potencial de oxigênio, de modo que, no vapor de magnésio, possam existir MgO e CaS lado a lado. Pressupõe-se a formação de  $\text{CaC}_2$  como fase intermediária na seqüência da alta atividade do carbono no ferro-gusa. Deste modelo, conclui-se que o magnésio seja responsável pela desoxidação e a cal pela dessulfuração.

### **3.6.6 Adição de carbureto de cálcio ao magnésio**

O carbureto de cálcio pode contribuir com a desoxidação na dessulfuração com magnésio e misturas de magnésio. A adição de carbureto de cálcio torna o processo de um tratamento com magnésio ou misturas de magnésio menos sensível contra as numerosas possibilidades de ação de uma fonte de oxigênio. Uma mistura de carbureto estará geralmente sobreposta a uma mistura de cal e magnésio. ECHELMAYER (2001) cita numa pesquisa não publicada que o “magnésio pode, em contraposição ao alumínio, ativar o CaO da escória para a dessulfuração “.

Daí se conclui: mesmo que o magnésio contribua primordialmente para a desoxidação do ferro-gusa, a co-injeção com carbureto de cálcio é aconselhada (e também com cal).

### **3.6.7 Mecanismo de dessulfuração com magnésio e cal**

VIANA et al.(1999) tentaram esclarecer o mecanismo da dessulfuração com magnésio e cal. A formação deste mecanismo foi determinada com análises em “MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura)” dos produtos de reação. Descobriu-se que a concentração de enxofre próxima às zonas ricas em cálcio era elevada. Isso indica que o cálcio é o meio de dessulfuração dominante. Lá onde o magnésio é muito alto, não é encontrado praticamente nenhum enxofre.

As análises em “MEV” das inclusões indicam que as partículas de CaO em combinação com um sopro de magnésio liberam cálcio metálico; este reage fortemente com o enxofre no ferro-gusa líquido. O magnésio forma partículas MgO. Esse resultado leva à conclusão de que cabe ao magnésio a tarefa principal de redução do CaO no processo de dessulfuração. Nessa pesquisa, não pôde ser constatado que é depositada uma camada de MgS através do magnésio diluído nas partículas de CaO. De acordo com essa pesquisa, não se forma MgS na superfície limítrofe. Análises da escória deduzidas pela área próxima à lança confirmam esses resultados de que não se pôde encontrar MgS, nem mesmo indícios dele.

A desintegração do CaO na superfície limítrofe de gás de magnésio em fase líquida é favorecida através da falta de fonte de oxigênio. O primeiro passo da parte da dessulfuração é, por conseguinte, a desintegração do CaO. O cálcio é o elemento determinante de dessulfuração, o magnésio é o meio de desoxidação necessário.

WEPLER et al.(1984) analisaram da mesma forma a influência do oxigênio na dessulfuração num estudo abrangente. Encontrou-se para o produto de solubilidade  $[C] \times [O]$  no ferro-gusa para a faixa de temperatura de 1.350 – 1400 °C a quantia de aproximadamente 0,012; isso equivale, conforme informações dos autores, à metade do valor do produto que é encontrado para o aço a 1.600 °C. Os autores informam apoiados numa série de estudos anteriores, que a concentração de oxigênio para o ferro-gusa é menor do que 5 ppm. Deve-se observar que o teor de oxigênio é essencialmente maior no equilíbrio com o magnésio diluído do que aquele no equilíbrio com magnésio em forma de gás.

### **3.7 Painelas abertas e carros torpedo – uma comparação**

SESHADRI et al. (2006) relembram que o reator de dessulfuração pode ser um carro torpedo, uma panela de transferência ou um Reator Kambara (KR). Os carros torpedo não são bem dimensionados para este tipo de processo, devido a sua forma, a qual conduz a formação de zonas mortas. Esse equipamento é projetado para manter a

temperatura do ferro-gusa enquanto do seu trajeto do alto-forno até a aciaria.

Segundo SESHADRI et al. (2006), independentemente do reator empregado para esse propósito, a maioria dos processos de dessulfuração requerem, como requisitos termodinâmicos: atmosferas redutoras, escórias básicas e altas temperaturas. Boa cinética é alcançada se a elevada taxa de transporte para a frente de reação for garantida. As condições industriais normais favorecem a reação de dessulfuração, do ponto de vista termodinâmico. Entretanto, do ponto de vista cinético, a transferência de massa geralmente controla todo o processo. As condições de maiores graus de agitação, as quais promovem uma eficiente transferência de massa e a renovação da superfície entre a escória/escorificante e o metal líquido devem favorecer uma eficiente dessulfuração, em tempos mais curtos.

A decisão pela dessulfuração no carro torpedo ou na panela de transferência deve ser sempre repensada em toda siderúrgica, apoiando-se na logística e nos objetivos metalúrgicos. Desde a disponibilidade da técnica de co-injeção, dá-se preferência à dessulfuração na panela de transferência. Essas instalações estão geralmente equipadas com uma cobertura de coleta e gás, mas raramente com uma tampa bem encaixada. A entrada da atmosfera ambiente no ferro-gusa não fica completamente impedida.

Os equipamentos de dessulfuração foram desenvolvidos inicialmente com o intuito de aumentar a eficiência do processo e o rendimento do agente dessulfurante em panelas e carros torpedo. No caso de agentes que se mantêm no estado sólido, há necessidade de utilizar dessulfurantes em granulometria reduzida e, simultaneamente, aumentar o tempo de residência e de contato com o ferro líquido. No caso de agentes dessulfurantes que volatizam durante o tratamento, há necessidade de adição progressiva e profunda no banho líquido. Tudo isso deve ser avaliado de acordo com o reator utilizado para dessulfuração.

### **3.7.1 Dessulfuração em carro torpedo**

A prática de dessulfuração em carro torpedo é muito utilizada em todo mundo.

Praticamente todas as grandes siderúrgicas do Brasil utilizam de maneira parcial ou total. Porém são pronunciadas as dificuldades do processo pela própria forma do carro torpedo que é idealizada para preservar a temperatura do ferro-gusa e não para ser um reator para dessulfuração. Existe nesse reator uma dificuldade de homogeneização e uma perda na eficiência do processo pelas menores taxas de agitação do banho o que provoca uma baixa participação da escória de topo nas reações de dessulfuração e um reator transitório (partículas em ascensão) com rápida participação

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

Normalmente o carro torpedo tende a se encrostrar progressivamente com sujeira de escória, particularmente quando se utiliza reagentes a base de cal para dessulfuração. A

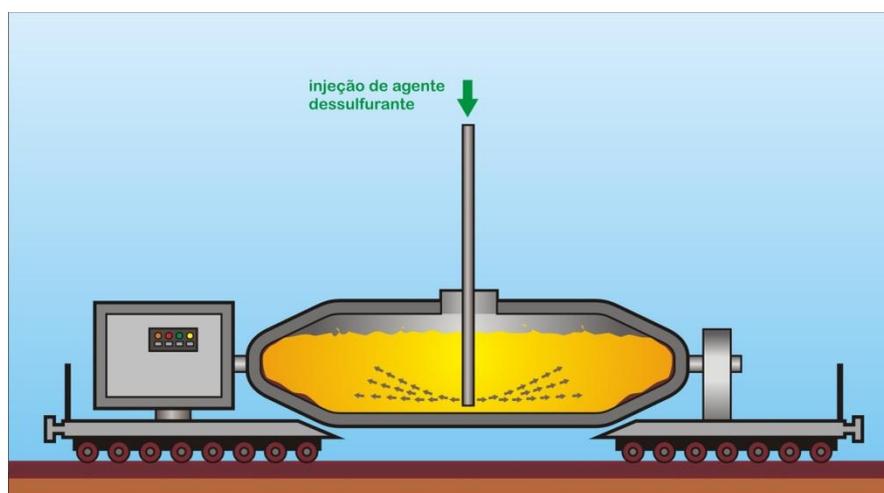


Figura 3.13: Desenho esquemático de injeção de agente dessulfurante para dessulfuração em carro torpedo, vista lateral.

capacidade de carga do carro torpedo diminui, reduzindo ainda mais a eficiência de dessulfuração.

### 3.7.2 Dessulfuração em panela de transferência de gusa

Dessulfuração no qual o material dessulfurante é misturado pela injeção pneumática do agente dessulfurante no seio do metal líquido, provocando assim a agitação necessária para o misturamento do material e garantindo assim um tempo mínimo necessário de contato. A injeção é realizada através de lança vertical, a uma profundidade de imersão de aproximadamente 2,5 metros de profundidade, com taxa de injeção variando de 30 a 60 kg/min, conforme figura 3.14. O gás de arraste utilizado é o nitrogênio e o tempo de tratamento varia de 10 a 20 minutos, dependendo dos teores de enxofre inicial e visado. (TAKANO,1997)

Segundo LEMOS (2011) o método de operação da dessulfuração em panelas de transferência tem ganhado a preferência de siderúrgicas, pois garantem o baixo teor final de enxofre no ferro-gusa (e, também), pela vantagem de uso de um reator com forma mais apropriada do que a do carro torpedo. Além disso, as panelas de transferência

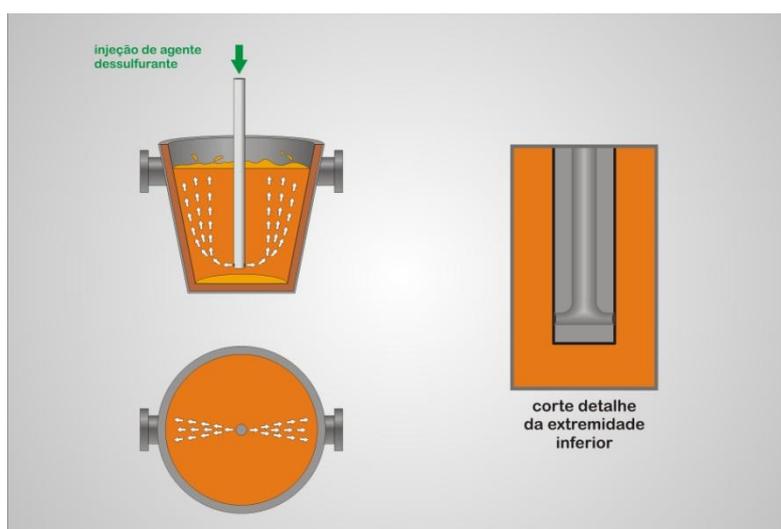


Figura 3.14: Desenho esquemático de injeção de agente dessulfurante para dessulfuração em panela, vista lateral, vista superior e detalhe da lança de injeção.

possuem menos regiões de zonas mortas e maior facilidade de remoção de escória ao término do tratamento.

### 3.7.3 Dessulfuração panela com reator Kambara (KR)

Processo no qual a dessulfuração é realizada em panela de transferência, em que o material dessulfurante é misturado ao seio do ferro-gusa líquido através da energia de agitação promovida por uma pá rotativa que é imersa no metal enquanto se faz a adição do material dessulfurante.

O KR usa o princípio da agitação mecânica do ferro-gusa líquido para provocar o contato do material dessulfurante com o líquido (figura 3.15). Os mecanismos impeditivos à reação, governada pelo transporte de massa, são suprimidos e/ou minimizados pela vigorosa agitação do banho pelo agitador e pela baixa granulometria do material dessulfurante.

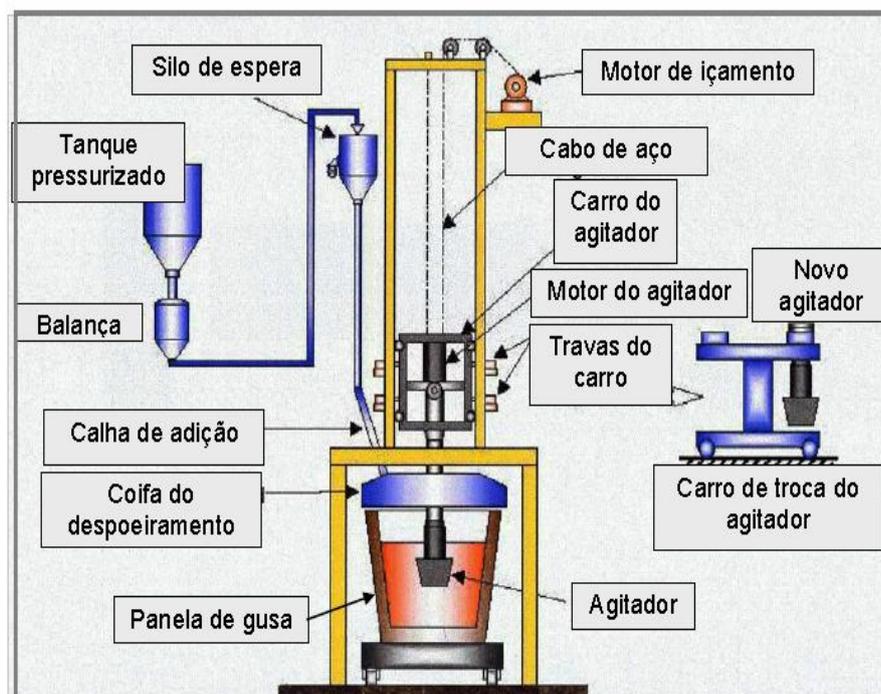


Figura 3.15: Representação esquemática do reator KR (KIRMSE, 2006)

Nos processos industriais de pré-tratamento de gusa, mudanças nos níveis de agitação do banho afetam cineticamente o desempenho do processo de dessulfuração. Sabe-se que a taxa de transferência de massa, calor e momento interferem significativamente sobre a eficiência global dos processos químicos, uma vez que, além da homogeneização térmica e composicional do metal líquido, propiciam o transporte de reagentes até as interfaces de reação bem como a remoção dos produtos gerados.

Maiores níveis de agitação do banho resultam em maiores valores dos coeficientes de transferência de massa e de calor, maiores taxas de dissolução de partículas sólidas (reagentes e produtos), na escória de topo, maiores chances de emulsificação metal-escória e vice-versa bem como maiores níveis de desgaste do revestimento refratário, principalmente, na linha de escória (KIRMSE, 2006).

Na dessulfuração utilizando o KR se utilizam agentes dessulfurantes de custo baixo, inclusive com reaproveitamento de materiais da usina. As condições de agitação são excelentes, porém a perda de temperatura é alta e o tempo de tratamento também (se comparados com injeção em panela).

#### **3.7.4 Lança rotativa**

A lança rotativa é um sistema que utiliza a lança vertical de dois furos em T com um sistema que permite a lança girar, assim como o impeler do KR, promovendo assim uma maior eficiência na agitação do banho metálico permitindo um maior contato do agente dessulfurante injetado com o ferro-gusa líquido, e conseqüentemente, melhores resultados de dessulfuração (figura 3.16).

Testes comparativos mostraram que a eficiência da dessulfuração quando utilizado o sistema de lança rotativa mostrou-se 20% superior se comparado com lança fixa. Os testes foram realizados usando como agentes dessulfurantes CaO-Mg e CaC<sub>2</sub>-Mg. Dessa forma, o consumo de agentes dessulfurantes poderia ser reduzido, assim como o tempo

de tratamento quando o equipamento permitisse a utilização de vazão de injeção mais elevada. VIANA (2007)

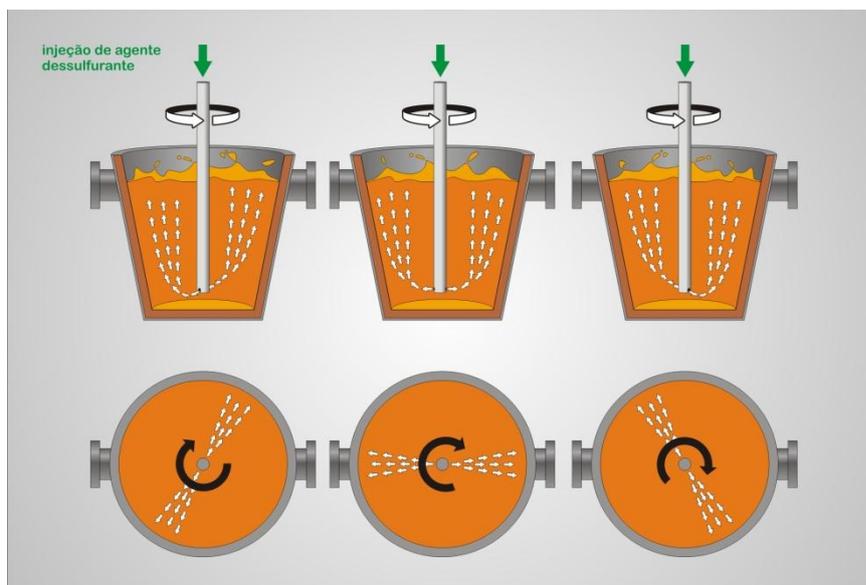


Figura 3.16: Desenho esquemático de injeção de agente dessulfurante para dessulfuração em panela, vista lateral e superior, de um sistema com lança de injeção rotativa.

Para comparação dos dois processos considerou-se que a reação de dessulfuração pode ser descrita pela equação 3.5 e a partir do tempo de dessulfuração “ $t$ ”, teores de enxofre inicial “ $S_i$ ”, e enxofre final “ $S_f$ ”, foi levantado o coeficiente de transferência de massa “ $k$ ”.

$$S_f = S_i e^{-(kt)} \quad (\text{equação 3.5})$$

A Figura 3.17 mostra a curva de dessulfuração para os dois processos (com lança vertical e com lança rotativa), considerando os resultados médios obtidos em escala industrial e aplicados na equação 1.

Na análise dos resultados apresentados pode-se notar que, mantendo-se o teor de enxofre visado no final de tratamento, o sistema rotativo permite uma redução no

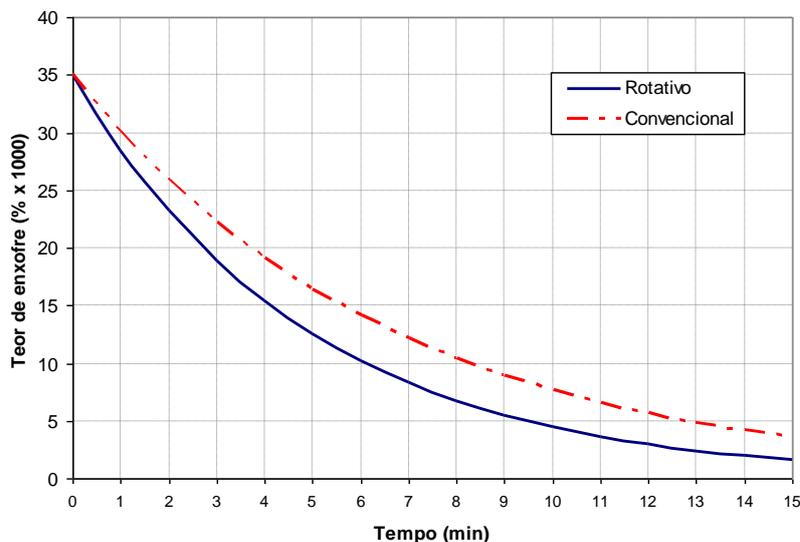


Figura 3.17: Curvas comparativas de dessulfuração em processos com lança rotativa e sistema convencional. (VIANA, 2007)

consumo de dessulfurantes e no tempo de tratamento. Teores mais baixos de enxofre também são obtidos para um mesmo consumo de dessulfurantes e tempo de tratamento. VIANA verificou uma redução de 27% no consumo de magnésio para a mesma taxa de dessulfuração ou um aumento na taxa de dessulfuração de 78% para 88%, mantendo-se o mesmo tempo de tratamento.

### 3.10 Fluorita

Segundo CANÇADO (1984), apesar do flúor contido em rochas fosfatadas ser treze vezes mais abundante que aquele sob a forma de fluorita, nos depósitos atualmente conhecidos, este mineral é ainda a principal fonte comercial do elemento. A fluorita pode ocorrer associada com minerais de prata, esfarelita, galena, cádmio, cassiterita, quartzo, etc, sendo mineral secundário ou principal. Em Minas Gerais, Bahia e Paraná a fluorita é um mineral secundário e está associada a depósitos metálicos de galena, prata e zinco. Nos depósitos de Santa Catarina e do Rio de Janeiro a fluorita aparece como mineral principal, associada a calcedônia, quartzo, pirita, limonita, óxido de manganês e hidalgaita. Além desses depósitos, encontra-se ocorrências menos importantes de

fluorita em vários estados do Brasil (Ceará, Paraíba, Rio Grande do Norte, Rio Grande do Sul), contudo, somente os depósitos de Santa Catarina, Paraná e Rio de Janeiro apresentam atualmente importância econômica.

A mineração de fluorita teve início na Inglaterra em 1779 e nos Estados Unidos entre 1820 e 1840. No entanto, a primeira produção de vulto foi obtida entre 1888 e 1900, ligada ao desenvolvimento da indústria de aço. Desde então, a demanda de fluorita tem crescido constantemente, devido, em parte, ao crescimento da indústria de aço e, por outro lado, devido à diversificação de seu emprego na indústria química, de alumínio, cerâmica e ótica.

Quanto ao tipo, a fluorita classifica-se em quatro variedades, a saber: metalúrgico ( $\text{CaF}_2$  acima de 72,5%), ácido ( $\text{CaF}_2$  acima de 97%), cerâmico ( $\text{CaF}_2$  acima de 85%) e ótico (cristais bem desenvolvidos, incolores, transparentes e sem falhas ou inclusões). Comercialmente, devido ao seu maior consumo, os três primeiros tipos são os mais considerados (CANÇADO, 1984).

MCFEATHERS et al. (1993) analisaram, num minucioso trabalho, o mecanismo e as condições correspondentes para a mistura de cal e fluorita como produto de dessulfuração do ferro-gusa. Quando se adiciona fluorita à escória, surge uma mistura de duas fases composta de cal sólido e de uma fase líquida (de cal mais óxidos).

Não se pode atribuir uma melhoria na dessulfuração à fluorita isoladamente. Seu ponto de fusão é acima de 1400 °C. Em mistura com a cal, a fluorita forma um eutético a 1.360 °C. Nessa zona de temperatura e abaixo dela, a reação de dessulfuração acontece muito lentamente. Na presença de 8 – 10 % de  $\text{CaF}_2$  em peso na cal, exige-se temperaturas em torno de 1.450 °C, para se alcançar uma taxa de reação satisfatória; o ferro-gusa deve conter um teor de silício, pelo menos 0,10% ou 0,3% em peso de alumínio.

Segundo MCFEATHERS (1993), quando se adiciona  $\text{CaF}_2$  a uma escória rica em cal

surge uma mistura de duas fases da cal não fundida e uma parte líquida de  $\text{CaF}_2$  e outros produtos de oxidação, como  $\text{SiO}_2$ . A parte de fase líquida é pequena, a forma da cal permanece granulada. A cal deve ter uma granulagem de aproximadamente 1,5 mm para evitar aglomerações.

NIEKERK et al.(1992) examinaram, num minucioso trabalho, a ação da fluorita aos produtos de dessulfuração a base de cal. Ficou constatado que:

- Pequenas adições de  $\text{Na}_2\text{O}$  claramente elevam a capacidade de enxofre das escórias à base de silicato e de cal;
- $\text{CaF}_2$  diminui a capacidade de enxofre, mesmo que a escória contenha  $\text{Na}_2\text{O}$ . A adição de fluorita deve limitar-se ao mínimo necessário. A escória rica em fluorita exige uma preparação especial.

PRETKA et al.(1995) investigaram em séries de experimentos a adição substituta de fluorita ao carbureto de cálcio ou à cal para o método de co-injeção com magnésio. Uma adição de 6 a 8 % em peso parece atender parcialmente as exigências de uma redução da perda de ferro. A diminuição inevitável de componentes eficazes no produto de dessulfuração deve ter o efeito de uma diminuição do grau de reação. Essa desvantagem pode ser compensada, de forma limitada, através da maior entrada de produto de dessulfuração.

A distribuição do enxofre entre o ferro-gusa e as escórias a base de  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CaF}_2$  foi analisada por FERGUSON e POMFRET (1998) a 1500 °C. Os resultados foram expressos como capacidades de enxofre. Ao se substituir  $\text{SiO}_2$  por  $\text{CaF}_2$ , a capacidade de enxofre da escória aumenta. Quando se substitui  $\text{CaO}$  por  $\text{CaF}_2$  no mesmo  $\text{SiO}_2$ , a capacidade de enxofre da escória diminui. A adição de fluorita a escórias muito básicas parece não exercer influência na capacidade de enxofre. Na basicidade mais baixa das escórias, a capacidade de enxofre pode ser aumentada em até 30 % através da adição de fluorita.

Em certos processos de refino por escória, como a dessulfuração (de-S) e a desfosforação (de-P), a presença de uma escória líquida determina, por razões cinéticas,

se uma dada operação é ou não viável economicamente. Por outro lado, embora propicie boas condições de refino, a adição de fluorita tem um custo embutido, tanto no que diz respeito ao ataque aos refratários comuns na siderurgia quanto ao próprio preço de material (Relatório número 36.003/97 IPT– Avaliação do desempenho de nefelina em substituição a fluorita em escórias de siderurgia).

### 3.11 Silicatos de álcalis: Sodalita

A sodalita é, essencialmente, um sílico-aluminato enriquecido em álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ). Apresenta teores em torno de 50% de  $\text{SiO}_2$ , 23% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 12% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 5% de  $\text{K}_2\text{O}$  e residuais de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{TiO}_2$ . As tabelas III.2 e III.3 a seguir mostram respectivamente as composições típicas (químicas e mineralógicas) da nefelina (chamada de sodalita pelo fabricante) e de outros minerais similares (albita e microclínio):

Tabela III.2 : Composição típica da albita e nefelina

	Albita	Nefelina (sodalita)
$\text{SiO}_2$	65 – 69 %	Cerca de 52 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18 – 20 %	Cerca de 21,5 %
$\text{Na}_2\text{O}$	9,5 – 11 %	Cerca de 7,0 %
$\text{K}_2\text{O}$	Cerca de 0,30 %	Cerca de 8,0 %
$\text{CaO}$	Cerca de 0,60 %	Cerca de 4,5 %

Tabela III.3 : Composição mineralógica

Microclínio	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
Albita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
Nefelina	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$

Silicatos de álcalis são alternativas para a fluorita freqüentemente empregada como aditivo aos produtos de dessulfuração. Geralmente, eles mostram um ponto de fusão mais baixo em relação à temperatura de tratamento do ferro-gusa (1.500 – 1250°C);

alguns desses minerais carregam junto o metal alcalino sódio, por isso eles reagem de modo mais lento do que a soda (por exemplo).

No estado líquido, essas fases reagem provavelmente como recipientes para as fases do sulfeto; paralelamente a isso, espera-se uma influência da tensão de superfície do ferro-gusa ou da escória. A formação de fases eutéticas pode ser excluída devido à pequena parte na mistura.

Uma série de experimentos mostrou que, com uma adição de 12 a 15 % em peso de nefelina-sienito em uma mistura de cal e carbureto, o peso da escória retirada de uma panela com cerca de 240 t de ferro-gusa é reduzido em média de 1,94 a 3,0 t., ou seja, reduzindo a perda metálica na escória. A ação dessulfuradora do produto de dessulfuração é melhorada de 8 a 15 %. Contudo, esses experimentos confirmam que o produto de dessulfuração deve conter de 10 a 20 % de cal livre para se alcançar uma melhor ação dessulfuradora.

Quando adicionados a soluções de óxidos, os álcalis reproduzem algumas das características da fluorita: em geral, abaixam o ponto de fusão da escória e aumentam sua fluidez, assim como promovem um maior ataque ao refratário (em um mecanismo semelhante ao abaixamento do ponto de fusão da escória). Este ataque pode ser agravado pela volatilização dos álcalis durante o processo (devido à alta pressão de vapor desses elementos), que se acumulam nas paredes de abóbadas dos reatores. Porém, testes realizados pela Usiminas e Magnesita mostraram que o ataque da sodalita ao refratário chega a ser metade daquele causado pela fluorita. No entanto, estes álcalis têm ainda uma característica que os diferem da fluorita: devido ao seu extremado caráter básico, são excelentes fixadores de fósforo e de enxofre nas escórias.

A Sodalita Nefelínica é mundialmente conhecida pela sua atuação como fundente energético, devido ao seu elevado teor de álcalis, nas indústrias cerâmicas e vidreiras. Segundo VOLKMANN (2002), desde 1996 vem sendo desenvolvida a utilização desse minério como agente fundente de escórias. As vantagens desta utilização, em substituição a fluorita vem se consolidando, apresentando vantagens técnicas e

comerciais. Os teores dos óxidos de sódio e potássio garantem as características fluidificantes da sodalita. É importante notar os teores de sílica e alumina, que obrigam ao controle mais rígido da quantidade utilizada, em comparação com a fluorita.

A necessidade da substituição da fluorita na siderurgia vem se mostrando importante nos últimos anos devido às crescentes preocupações com o meio ambiente e à redução das reservas de fluorita. MACLEAN et al., analisaram as possibilidades de substituição, indicando a sodalita como mineral mais promissor, tendo como principal função a redução da viscosidade da escória. A análise da viscosidade da sodalita em comparação com a fluorita em função da temperatura é mostrada na figura 3.18.

Como consequência, a fluidificação da escória provoca a agressão ao refratário. A análise do desgaste da escória com fluorita e sodalita mostrou que, dependendo da composição da escória, o desgaste refratário das escórias com sodalita é igual ou menor que as escórias com fluorita.

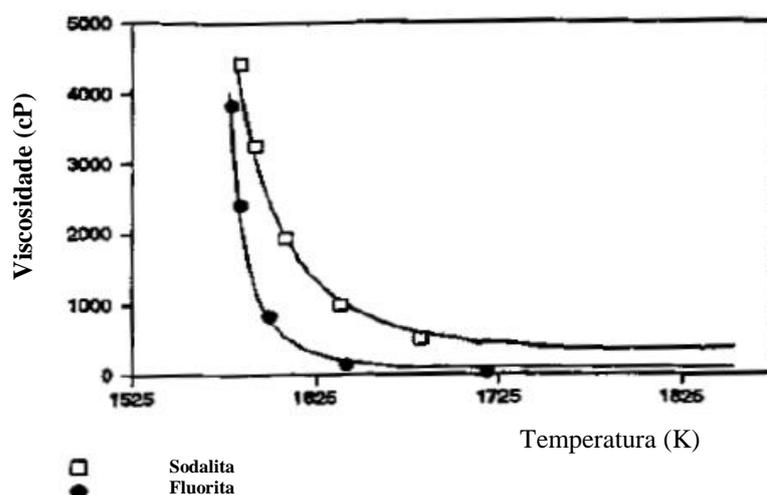


Figura 3.18 – Viscosidade da fluorita e sodalita em relação à temperatura. (VOLKMANN,2002)

A sodalita pode ser utilizada em duas etapas do processo de fabricação de aço, o refino primário, convertedor, e no secundário, metalurgia de panela. No convertedor, a substituição foi realizada na proporção de um para um e não houve nenhuma alteração

dos resultados nas reações de refino, principalmente a desfosforação, principal objetivo da escória neste processo. Na metalurgia de panela, também substituída na mesma proporção, não houve alteração nos resultados de dessulfuração. Cabe ressaltar um fator positivo na utilização da sodalita em relação à fluorita. O teor de sílica presente na sodalita impede a utilização em excesso, pois este teor elevado altera as propriedades da escória, prejudicando as reações do refino. A fluorita, quando utilizada em excesso, não altera as propriedades das escórias, no tocante às reações de refino, porém, eleva em demasiado o desgaste refratário, ou seja, o excesso de fluorita pode trazer um efeito cinético positivo com prejuízo para os custos de refratários das aciarias. (VOLKMANN,2002).

### **3.12 Custo e comparação de preços da dessulfuração**

O custo global do tratamento de dessulfuração depende basicamente do preço das misturas dessulfurantes; do custo da lança e sua vida média; do custo dos refratários usado no revestimento das painéis; do custo do nitrogênio utilizado; do custo do grau de perda de temperatura durante o processo; do custo da perda de metal durante a dessulfuração; do custo de limpeza dos gases gerados; do custo de remoção e estocagem de escórias; da mão-de-obra e do tempo necessário para promover a dessulfuração.

O custo da dessulfuração é calculado levando-se em consideração o preço do produto de dessulfuração, das perdas de ferro e as despesas com a lança. Geralmente, só são consideradas as despesas com o agente de dessulfuração no cálculo da dessulfuração. Esse princípio é incompleto porque os gastos do ferro que acompanha a retirada da escória são pelo menos igualmente altos e em alguns casos claramente mais altos do que os com o agente de dessulfuração.

Se, por exemplo, for usada cal na mono-injeção como agente de dessulfuração, o gasto com o agente de dessulfuração é comparativamente menor, enquanto as despesas para a perda metálica têm uma parte de quase 80 % nos gastos gerais do tratamento. A mono-

injeção do carbureto de cálcio fornece uma estrutura de custo semelhante como a da dessulfuração da cal.

Na coinjeção do magnésio com a cal ou o carbureto de cálcio a estrutura de custo desvia-se daquela da mono-injeção bem claramente. A parte das perdas de ferro nas despesas gerais fica em aproximadamente 50%, o que torna seu emprego, principalmente nos menores volumes de escória no emprego do magnésio, eficiente como produto de dessulfuração.

A adição de solventes freqüentemente empregados, na maioria das vezes a base de álcalis ou de fluorita nos produtos de dessulfuração cal e carbureto de cálcio, leva a um maior consumo dos reagentes, mas apresenta a vantagem do menor teor de ferro da escória de dessulfuração do que na escória do tratamento com as substâncias puras. Por essa razão, os gastos com os produtos de dessulfuração aumentam em aproximadamente 10% e as despesas das perdas de ferro são reduzidas a mais da metade, de modo que os gastos gerais do processo de dessulfuração caem para cerca de 20%. O efeito positivo desse solvente se faz notar principalmente na mono-injeção. Como quantidade de adição de solvente aos produtos de dessulfuração cal e carbureto de cálcio, é comum até 5%.

As despesas com a lança representam uma pequena parte dos gastos com produtos de dessulfuração e perfazem aproximadamente um a dois por cento da despesa total. Através de uma constante melhoria do material refratário bem como da montagem, o tempo de durabilidade da lança conseguiu quase que dobrar durante os últimos anos, de modo que a importância dos gastos com a lança foi diminuindo cada vez mais.

### **3.12 Resumo e perspectivas**

A dessulfuração do ferro-gusa fora do alto-forno foi evoluindo desde o fim dos anos 60 e foi sendo introduzida em toda parte como procedimento padrão da metalurgia da

produção de aço. O magnésio e o carbureto de cálcio são os elementos que mais se destacaram como componentes básicos do produto de dessulfuração. Numerosas pesquisas que tratam desde questões isoladas até os procedimentos e os produtos de dessulfuração aprofundaram a compreensão dos processos e levaram a soluções de amadurecimento dos procedimentos industriais.

A compreensão do comportamento de cada material dessulfurante ou de suas combinações com outros materiais atingiu um alto nível de pesquisa. As influências incômodas do oxigênio ou dos óxidos de metais pesados foram reconhecidas, da mesma forma, diagnosticaram-se as medidas necessárias para se evitar essas possibilidades de influências na eficácia de um tratamento de dessulfuração. Através de medidas construtivas, pode-se amenizar ou mesmo eliminar a ação do oxigênio.

A intensidade das pesquisas nos institutos e siderúrgicas norte americanas no período de aproximadamente 1975 a 1985 merece especial destaque. Do mesmo modo, trabalhos de pesquisadores japoneses trouxeram muitas respostas e interessantes sugestões de soluções. Na Europa, DELHEY (1990) apresentou um trabalho fundamental que pode fornecer, através da referência da prática industrial, informações valiosas. Os estudos de OETERS (1988) e colaboradores oferecem uma espessa rede de idéias fundamentais que foram de muito valor devido a sua aplicação na prática operacional / industrial.

Os intensos trabalhos de desenvolvimento nos anos 70 e 80 integraram os processos pneumáticos à dessulfuração do ferro-gusa como padrão na metalurgia da produção do aço. Especiais técnicas de sopro conseguiram obter grande importância e aplicação geral, sobretudo a técnica de co-injeção. As mais novas evoluções mostraram através de quais conduções técnicas de sopro o grau de eficácia metalúrgico pode ser otimizado. Os procedimentos estão hoje amadurecidos, os problemas mais importantes estão solucionados, decifrados e dominados, de modo que se pode falar, com toda razão, de um alto nível técnico.

A perda de ferro no tratamento da escória, aparentemente impossível de ser evitada, não consegue satisfazer totalmente a expectativa. As soluções para a redução dessas perdas são em sua essência conhecidas, mas nem sempre fáceis de aplicar. Soluções auxiliares, como o uso de insumos fornecedores de álcalis ou ligações halogênicas podem ser consideradas apenas como uma parte do processo; o desenvolvimento de componentes corrosivos é muito difícil de evitar. É considerado prejudicial o fato de que esses aditivos possam provocar um alto consumo específico de produto de dessulfuração.

## **4 METODOLOGIA**

Neste item do trabalho são apresentados os equipamentos, os materiais, a metodologia dos experimentos que foram utilizados bem como as técnicas de caracterização necessárias para o desenvolvimento do trabalho.

### **4.1 Equipamentos Utilizados**

#### **4.1.1 Carro Torpedo**

Carro torpedo com capacidade de carga de 300 toneladas (figura 4.1) revestido com tijolos refratários dolomíticos, utilizado para receber o ferro-gusa vazado do alto-forno e realizar o tratamento na estação de dessulfuração.



Figura 4.1 - Carro torpedo com revestimento refratário dolomítico.

#### **4.1.2 Estação de Dessulfuração**

A estação de dessulfuração é composta por: silo de armazenagem e vaso de injeção de agente dessulfurante, sistema de descarga de carretas desse insumo, suporte para

conjuntos de lanças refratárias injetoras de dessulfurante, fosso para estacionamento do carro torpeda, conforme figura 4.2 a seguir:

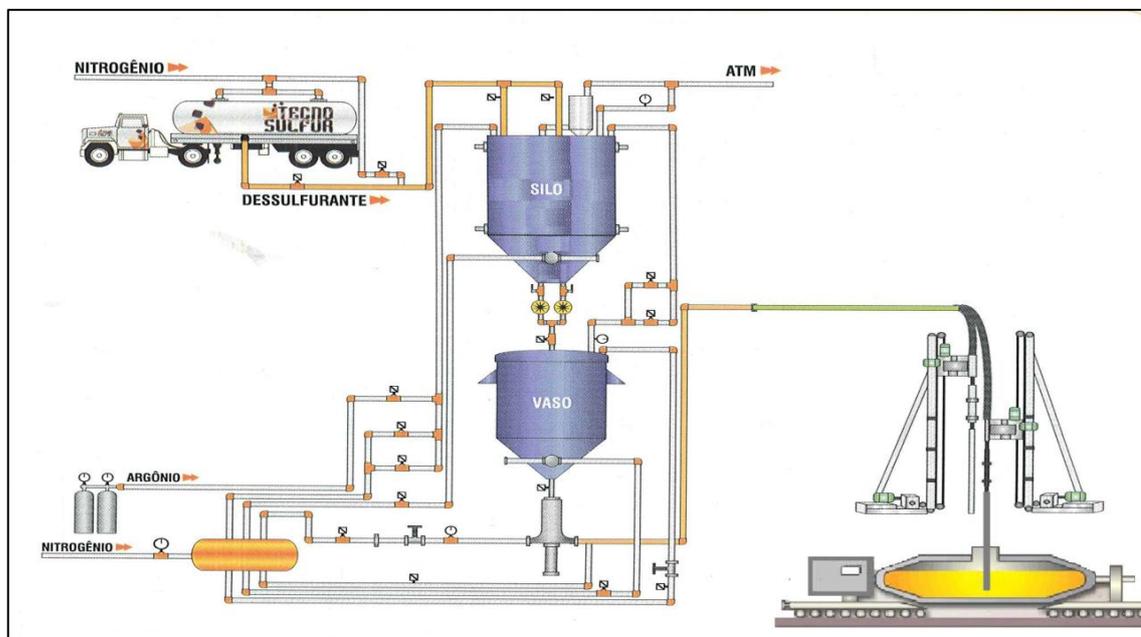


Figura 4.2 – Desenho esquemático do fluxograma da estação de dessulfuração de ferro-gusa em carro torpeda, (Tecnosulfur, 2012).

A dessulfuração de gusa líquido em carro torpeda é um processo de imersão profunda do agente dessulfurante neste equipamento metalúrgico. Isto ocorre através de uma lança refratária, que é imersa no seio do banho, promovendo a homogeneização das partículas dessulfurantes no ferro-gusa líquido através da injeção de um agente dessulfurante. No interior da lança refratária é utilizado o gás inerte nitrogênio ( $N_2$ ), o qual tem a finalidade de transportar as partículas dessulfurantes até o banho. Este gás é recebido através de um *manifould* principal (sistema composto por tubulações e válvulas que faz a distribuição do gás para várias linhas), onde o mesmo será distribuído para alimentar toda a planta de dessulfuração mantendo sempre a pressão de gás nitrogênio  $N_2$  maior ou igual a  $7,0 \text{ kgf/cm}^2$ , com vazão superior a  $50 \text{ Nm}^3/\text{h}$ .

O agente dessulfurante é recebido através da carreta silo, que é pressurizada a valores iniciais de  $1,7 \text{ kgf/cm}^2$  onde se descarrega todo o produto para um silo principal. Este silo principal, que tem como função o armazenamento do agente dessulfurante, é

hermético, garantindo as propriedades físicas e químicas deste insumo. Os comandos para o abastecimento do vaso injetor são feitos através de um sistema supervisório (conforme figura 4.3 e 4.4), o qual realiza a operação e monitoramento dos seguintes instrumentos da planta:

- filtro de mangas localizado na parte superior do silo de estocagem (silo 1);
- válvula de depressurização do vaso injetor (FV06), cuja função é depressurizar este vaso para que haja um novo abastecimento de agente dessulfurante;
- válvula de fluidização (FV09) do silo de estocagem, que auxilia a passagem do agente dessulfurante pela válvula rotativa (VR01);
- válvula de alimentação do vaso injetor (FV05);
- válvula rotativa (VR01) do silo de estocagem (silo 1), o qual libera o agente dessulfurante para o vaso injetor.

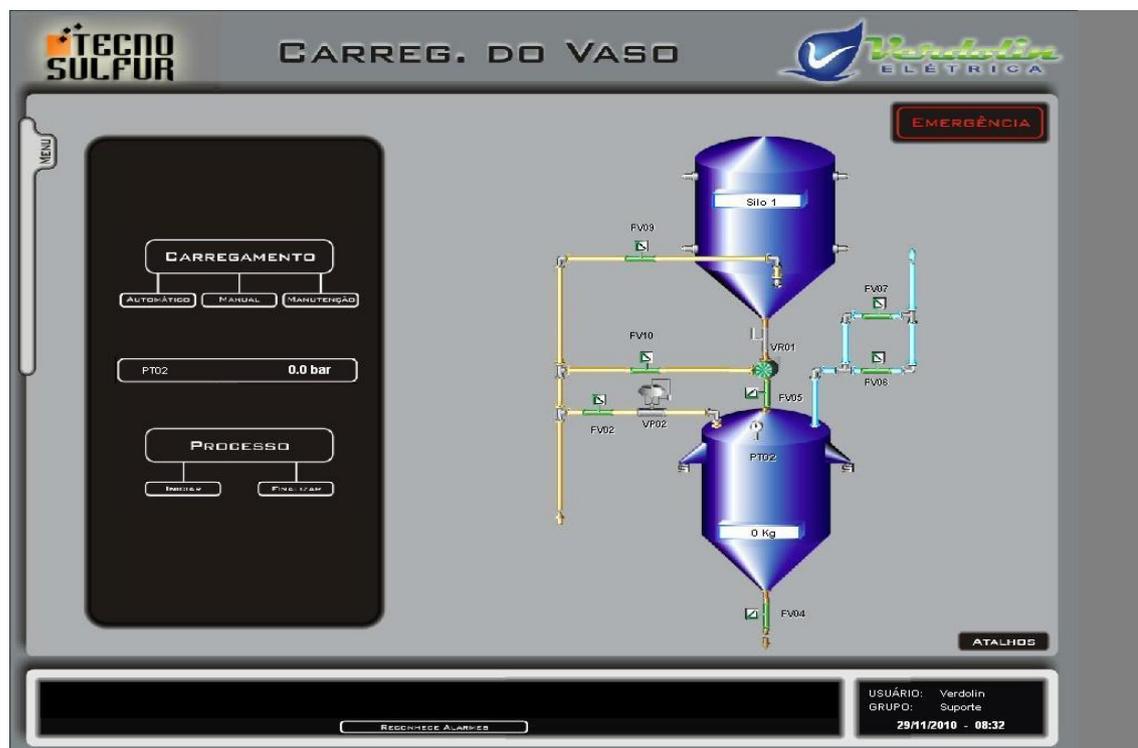


Figura 4.3 - Sistema Supervisório da estação de dessulfuração,(Tecnosulfur,2012).

O vaso injetor é equipado com células de cargas que fazem a indicação do peso do agente dessulfurante, no momento do seu abastecimento. Quando a quantidade

programada é atingida, o sistema supervisorio encerra o carregamento, automaticamente, e prepara o equipamento para o processo de injeção.

Na parte superior do vaso injetor há o que denomina-se *manifould* superior, onde estão instalados os instrumentos para monitoramento da pressão de topo, no controle da injeção e depressurização, para o processo de abastecimento de agente dessulfurante. A figura 4.4 a seguir se refere à tela do supervisorio para controle de injeção de agente dessulfurante durante o procedimento de dessulfuração do ferro-gusa. A figura mostra o vaso injetor, as tubulações de pressurização do vaso, transporte de dessulfurante e injeção no carro torpedo, além dos vários instrumentos para monitoramento da pressão no sistema, controle de injeção, pressurização e depressurização que são realizadas no processo.



Figura 4.4 - Sistema Supervisorio da estação de dessulfuração,(Tecnosulfur,2012).

O vaso injetor é o equipamento da planta de dessulfuração responsável pela injeção e transporte do agente dessulfurante para o tratamento do ferro-gusa líquido. O processo de injeção contém três pressões que são essenciais para uma injeção estável, a saber, de acordo com a figura 4.5.

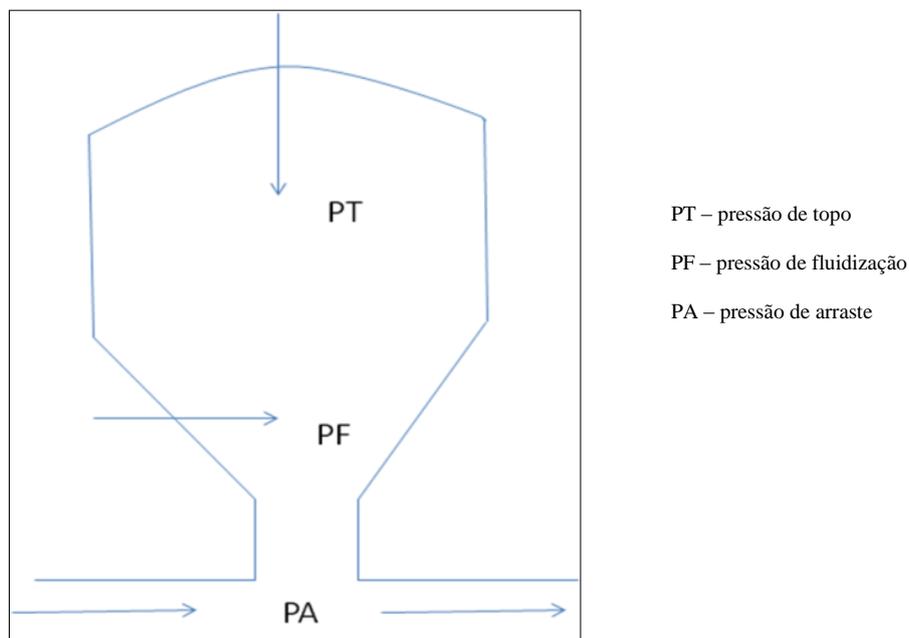


Figura 4.5 - Pressões existentes no vaso injetor,(Tecnosulfur,2012).

Onde:

- Pressão de Topo (PT): Esta pressão se localiza na parte superior do vaso injetor e é responsável pela força exercida sobre o agente dessulfurante, conduzindo-o para regiões inferiores.
- Pressão de Fluidização (PF): Esta pressão fica localizada na parte inferior do vaso injetor e é responsável pelo processo de fluidização do agente dessulfurante. Mantendo o produto em suspensão, facilita a queda do agente dessulfurante para a linha de arraste.
- Pressão de Arraste (PA): Esta pressão é responsável pelo transporte do agente dessulfurante pela tubulação até a lança de dessulfuração.

Na parte inferior do vaso injetor, existe um sistema composto por um bico injetor, com pistão de acionamento hidráulico, o qual regula a vazão mássica (kg/min) de agente dessulfurante a ser injetado, regulamentado no sistema supervisório. Através dos valores de queda no peso do vaso injetor, indicado pelas células de carga, o sistema faz a média dos valores em um determinado período de tempo. Desta forma ele verifica a necessidade de uma maior abertura ou fechamento do bico injetor, para controle de

fluxo, em acordo com o set-point do sistema supervisorio. Esta regulagem é automatizada para atuação on-line, o que mantém uma ótima estabilidade à injeção. O bico injetor proporciona o transporte desse agente através da melhor relação Gás x Pó definida para a injeção no carro torpedo, que no caso do experimento foi de 25 l/kg.

A injeção do agente dessulfurante no banho metálico é feita por uma lança refratária, acoplada em um sistema de pórtico de lança. Este pórtico possui sensores de posições e fim de curso da lança e indicam ao sistema o momento certo para abertura, fechamento e regulagem das válvulas, no momento da injeção, garantindo o desempenho operacional.

Toda a operação da planta de dessulfuração é realizada e monitorada através de um sistema supervisorio, com software desenvolvido para este processo. É também disponibilizada a geração de relatórios com: a entrada da análise inicial e final de enxofre ao tratamento do ferro-gusa líquido; peso líquido do carro torpedo a ser tratado (que é o peso real do ferro-gusa, ou seja, igual a massa total de ferro-gusa junto com amassa do carro torpedo, subtraindo a massa do carro torpedo vazio) e enxofre objetivado. O sistema supervisorio faz o cálculo da quantidade de agente dessulfurante necessário para a respectiva injeção. Telas de alarmes informam a operação quanto a anormalidades no sistema e geração de gráficos. E, são apresentadas com o objetivo de visualização operacional no momento da injeção.

## **4.2 Materiais utilizados**

### **4.2.1 Agentes dessulfurantes**

Os agentes dessulfurantes foram produzidos através de um complexo de moagem com ambiente controlado (ambiente interno de moagem isento de umidade), onde as matérias primas componentes deste insumo passam por controle de seleção, pesagem, moagem e homogeneização. A figura 4.6 ilustra o agente dessulfurante utilizado.



Figura 4.6 - Agente Dessulfurante Micropulverizado à base de carbureto de cálcio (Tecnosulfur/2012)

Foram utilizados agentes dessulfurantes à base de carbureto de cálcio, finamente moídos (< 150 mesh), e com duas composições básicas distintas, conforme a tabela IV.1:

Tabela IV.1: Composição dos agentes dessulfurantes utilizados durante o experimento

Composto A	Composto B
Carbureto de cálcio (de 60 a 80%)	Carbureto de cálcio (de 60 a 80%)
Óxido de cálcio (de 10 a 20%);	Óxido de cálcio (de 10 a 20%)
Fluoreto de cálcio (2%)	Sodalita (2%)

No composto B, o percentual de sodalita é o mesmo que o percentual de fluoreto de cálcio no composto A, ou seja, próximo de 2% em massa.

#### 4.2.2 Fluorita

O fluoreto de cálcio, fonte de  $\text{CaF}_2$ , ou fluorita (figuras 4.7 e 4.8), é um composto mineral comumente utilizado pela indústria siderúrgica. Sua principal característica é sua ação fundente, isto é, a diminuição do ponto de fusão da escória. As figuras 4.7 e

4.8 mostram dois tipos de minério de fluorita que foram utilizados no agente dessulfurante A, no período do experimento.



Figura 4.7 - Minério de fluorita na faixa granulométrica de 10 a 40 mm,  $\text{CaF}_2$  acima de 80%,(Tecnosulfur,2012).



Figura 4.8 - Minério de Fluorita na faixa granulométrica de 2 a 6 mm,  $\text{CaF}_2$  acima de 65%, (Tecnosulfur,2012).

### 4.2.3 Sodalita

A sodalita é, essencialmente, um mineral sílico-aluminato enriquecido em álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ). A tabela IV.2 abaixo mostra uma composição típica do minério da jazida em Santa Catarina:

Tabela IV.2 - Composição típica, em porcentagem em peso, do minério de sodalita.

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$
47-52	23-24	2-3,5	1,3-1,6	0,4-0,7	11,5-13	4,5-6,5	0,2-0,3

A figura 4.9 mostra o minério de sodalita utilizado no agente dessulfurante B, no período do experimento.



Figura 4.9 - Sodalita na faixa granulométrica de 1 a 10 mm, Mineração e Pesquisa Brasileira-SC, Brasil (Tecnosulfur/2012)

A Sodalita Nefelínica utilizada provém de reservas minerais pertencentes à Mineração e Pesquisa Brasileira Ltda, empresa localizada no município de Correia Pinto, estado de Santa Catarina. Suas reservas são estimadas em 27 milhões de toneladas e se encontram localizadas no Planalto Serrano, onde a empresa atua há

mais de cinco anos fornecendo matéria-prima para diversos segmentos, tais como cerâmico, vidreiro, siderúrgico e químico, com capacidade para processar 40 ton/h,(VOLKMANN, 2002).

#### **4.2.3.1 Processo de Obtenção da Sodalita Nefelínica**

O processo de extração do minério é realizado a céu aberto por intermédio de explosivos, sendo previamente efetuado o decapeamento da cobertura vegetal e do manto de alteração, para posterior perfuração da rocha com perfuratriz rotativa e carregamento dos furos com explosivos.

O processo de beneficiamento da Sodalita é relativamente simples, sendo que o minério extraído é conduzido a um britador primário de mandíbulas Faço 80x50 e deste a um britador cônico Nordberg STD4', reduzindo o minério abaixo a quatro polegadas e estocado. Desta etapa, é conduzido a uma peneira classificadora de duplo deck gerando três produtos; o produto maior que 50 mm sofre nova cominuição em um rebitador cônico Nordberg SH3' e retorna à peneira classificadora. O produto intermediário apresenta granulometria entre 20 e 50mm e é denominado Sodalita Nefelínica 20x50, sendo este produto fornecido a siderurgia, enquanto que o produto abaixo de 20mm é conduzido ao circuito de moagem para formar outro tipo de produto ou é peneirado em 5mm para compor a Sodalita Nefelínica 5x20, também fornecido a indústria siderúrgica, (VOLKMANN, 2002).

#### **4.2.4 Ferro-gusa**

O ferro-gusa tratado neste experimento tem na sua composição S inicial acima de 0,020 % e S final normalmente abaixo de 0,008%. Na tabela IV.3 a seguir tem-se a composição típica do ferro-gusa utilizado no experimento.

Tabela IV.3 - Composição típica do ferro-gusa utilizado no experimento.

Elemento	%
C	4,0 a 4,5
Mn	0,4 a 0,6
Si	0,18 a 0,34
P	< 0,09
S	> 0,02

### 4.3 Procedimento experimental

O presente trabalho foi desenvolvido de acordo com as seguintes fases:

1ª fase: fabricação do agente dessulfurante micropulverizado a base de carbureto de cálcio com fluorita (composto A), caracterização do insumo, tratamento do metal líquido utilizando este material e coleta dos dados das corridas em que o composto A foi utilizado.

2ª fase: fabricação do agente dessulfurante micropulverizado a base de carbureto de cálcio com sodalita (composto B), caracterização do insumo, tratamento do metal líquido utilizando este material e coleta dos dados das corridas em que o composto B foi utilizado.

#### 4.3.1 Descrição do experimento

Os trabalhos de acompanhamento destes experimentos foram realizados de maio a setembro de 2011, em uma usina siderúrgica integrada. Nos meses de maio e junho de 2011 foram obtidos os resultados dos tratamentos com o dessulfurante A (com fluorita). Nos meses de julho a setembro de 2011 foram obtidos os resultados dos tratamentos com o dessulfurante B (com sodalita). O agente dessulfurante com fluorita já era utilizado na rotina, porém foram considerados os resultados a partir de maio porque os

parâmetros de injeção foram os mesmos a partir deste mês, com sistema de bico injetor e taxa média de injeção com menor variação (próximo de 60 kg/minuto).

Neste período foram utilizadas cerca de 200 toneladas de agente dessulfurante com fluorita (maio a junho) e cerca de 270 toneladas de agente dessulfurante com sodalita (julho a setembro). Foram tratadas cerca de 38.000 toneladas de ferro-gusa com o dessulfurante A e cerca de 53.000 toneladas de ferro-gusa com o dessulfurante B.

Para a realização do processo de dessulfuração, o insumo finamente moído (<150 mesh), produzido na Tecnosulfur, foi colocado em carretas silo e descarregado nesta usina integrada, através de sistema pneumático com nitrogênio. Com o agente dessulfurante abastecido no silo, fez-se o carregamento do vaso pneumático para injeção (mono-injeção).

Nesta usina siderúrgica, cliente da Tecnosulfur, o carro torpedo com cerca de 300 toneladas de ferro-gusa líquido é recebido na estação de dessulfuração. Através do sistema supervisor é calculada a quantidade de agente dessulfurante a ser injetado a partir dos seguintes dados:

- quantidade de metal a ser tratado (em toneladas);
- enxofre inicial (em %);
- enxofre final visado (em %);

Dessa forma é injetado o agente dessulfurante numa vazão constante de, aproximadamente, 60 kg/min. O tempo de dessulfuração é calculado e neste caso, foi de, aproximadamente, 30 min. A temperatura mínima definida para o tratamento de dessulfuração no período do experimento foi de 1300°C. Foram acompanhados durante o experimento, em todas as corridas, os seguintes parâmetros:

- peso líquido do carro torpedo em toneladas (quantidade líquida de ferro-gusa = peso do carro torpedo com gusa - peso do carro torpedo sem gusa);
- tempo de tratamento em minutos (início até final da injeção de agente dessulfurante);
- teor de enxofre inicial, objetivado e alcançado durante o processo, em %;
- temperatura inicial do metal líquido em °C (antes da injeção de agente dessulfurante);

- temperatura final em °C (após a injeção de agente dessulfurante);
- altura da borda livre em metros (distância entre a superfície do metal líquido e a abertura do carro torpedo);
- peso do agente dessulfurante injetado, em kg;
- taxa de injeção de agente dessulfurante em kg/minutos (quantidade de agente dessulfurante/tempo).

Através do tratamento dos dados acima descritos é possível calcular:

$$\text{- Fração reagida de enxofre durante a dessulfuração em \%} = \frac{(S_f - S_i)}{S_i} \times 100$$

Onde:

$S_i$  = teor de enxofre inicial do ferro-gusa líquido antes do tratamento de dessulfuração;

$S_f$  = teor de enxofre final do ferro-gusa líquido após o tratamento de dessulfuração;

Resultados em %.

$$\text{- Consumo específico em kg/t.} = \frac{\text{quantidade de agente dessulfurante injetado (kg)}}{\text{quantidade de ferro-gusa tratado (t.)}}$$

- Queda de temperatura durante o tratamento de dessulfuração em °C.

$$\text{- Fator K} = \frac{\ln\left(\frac{S_i}{S_f}\right)}{\text{consumo específico}}$$

Onde:

$S_i$  = teor de enxofre inicial do ferro-gusa líquido antes do tratamento de dessulfuração;

$S_f$  = teor de enxofre final do ferro-gusa líquido após o tratamento de dessulfuração;

Resultados em ton./kg

#### 4.3.1.1 Constante para análise dos parâmetros de dessulfuração (fator K)

Segundo ADAMIAN (2002), se a reação é de primeira ordem, a equação diferencial de velocidade tem a forma:

$$U_{A=} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (\text{equação 4.1})$$

A equação integrada é:

$$\ln[A] = -k \cdot t + \ln[A_0], \text{ ou: } \ln \frac{[A_0]}{[A]} = k \cdot t \quad (\text{equação 4.2})$$

Onde:

$U_A$  = velocidade da reação

$[A]$  = concentração do composto A

$[A_0]$  = concentração inicial do composto A

$t$  = tempo da reação

$k$  = constante de velocidade da reação

Essa equação mostra como a concentração de A depende do tempo. Se a concentração inicial e a constante de velocidade são conhecidas, a concentração de A pode ser calculada a qualquer tempo. Por outro lado, a equação 4.2 pode ser linearizada, bastando para isso, locar  $\ln[A]$  versus  $t$ . O valor de  $k$  pode ser obtido a partir da inclinação da reta. A intersecção da reta com o eixo das ordenadas permite a determinação de  $[A]_0$ . Isso é muitas vezes usado para testar se a reação é ou não de primeira ordem.

Para a reação  $\text{CaC}_{2(\text{solido})} + \underline{\text{S}} \rightarrow (\text{CaS}) + 2\text{C}_{\text{graf.}}$ , a transferência de massa é relacionada aos teores de enxofre conforme equação a seguir (SILVA,1976):

$$\frac{dS}{dt} = -kS \quad (\text{equação 4.3})$$

Onde:

$dS$  = derivada do teor de enxofre

$dt$  = derivada em relação ao tempo

$k$  = constante de velocidade da reação

$S$  = teor de enxofre

A consideração de ser a reação de primeira ordem é confirmada na prática (SILVA,1976) e as curvas de dessulfuração ( $\log S \times t$ ) apresentando traçados

inicialmente lineares. Como na prática não se consegue dessulfurar totalmente o ferro-gusa, pois a transferência de enxofre para o CaS torna-se mais difícil à medida que a concentração de enxofre diminui, pode-se considerar para teor de enxofre de equilíbrio o teor final obtido nas corridas industriais. Assim sendo, outra forma de se escrever a equação anterior seria:

$$\frac{dS}{dt} = -k(Sp - Sf) \quad (\text{equação 4.4})$$

Onde:

$dS$  = derivada do teor de enxofre

$dt$  = derivada em relação ao tempo

$k$  = constante de velocidade da reação

$Sp$  = teor de enxofre no ponto considerado

$Sf$  = teor de enxofre final

que integrada fornece:

$$\ln \frac{(Sp-Sf)}{(Si-Sf)} = -kt + I \quad (\text{equação 4.5})$$

Onde:

$\ln$  = logaritmo neperiano

$Si$  = teor de enxofre inicial do ferro-gusa líquido antes do tratamento de dessulfuração (%);

$Sf$  = teor de enxofre final do ferro-gusa líquido após o tratamento de dessulfuração (%);

$Sp$  = teor de enxofre no ponto considerado (%)

$k$  = constante de velocidade da reação

$t$  = tempo

$I$  = constante de integração

Quando  $t = 0$ ,  $Sp = Si$ , o valor da constante de integração é:  $I = 0$ , e obtêm-se a equação 4.6:

$$\ln \frac{(Sp-Sf)}{(Si-Sf)} = -kt \quad (\text{equação 4.6})$$

Considerando que  $Sf$  é o  $S$  no equilíbrio e para  $S$  no equilíbrio muito pequeno:

$$\ln \frac{(Sp)}{(Si)} = -kt \quad (\text{equação 4.7})$$

Ou seja,

$$Sp = Si e^{-kt} \quad (\text{equação 4.8})$$

A equação 4.8 descreve a variação do teor de enxofre do ferro-gusa com o tempo, durante um processo de dessulfuração, nas condições consideradas. Este é um modo relativamente simples de obtenção de  $k$ , entretanto sua determinação experimental é de grande dificuldade (SILVA,1976), sendo por isto a determinação deste coeficiente realizada somente nas condições iniciais. E, utilizando-se ferro-gusa saturado com carbono e de composição constante, pois presença de outros elementos atua marcadamente no valor do coeficiente de transferência de enxofre.

Para análise dos parâmetros de dessulfuração e acompanhamento da eficiência dos agentes dessulfurantes utilizados durante o experimento, foi utilizada uma constante (fator  $K$ ) que relaciona enxofre inicial, enxofre alcançado (enxofre no ponto considerado = enxofre final) e o consumo de agente dessulfurante, conforme a seguir:

$$\ln \frac{(Sf)}{(Si)} = -kt \quad (\text{equação 4.7})$$

$$\text{vazão} = \frac{\text{consumo de agente dessulfurante}}{\text{tempo de dessulfuração}}$$

$$\text{tempo} = \frac{\text{consumo de agente dessulfurante}}{\text{vazão}}$$

$$\ln \frac{(S_f)}{(S_i)} = -k \cdot \left( \frac{\text{consumo}}{\text{vazão}} \right) \quad (\text{equação 4.9})$$

Com vazão constante (durante a injeção de agente dessulfurante),

$$\ln \frac{(S_i)}{(S_f)} = K \cdot \text{consumo (kg de agente dessulfurante/tonelada de ferro-gusa)}$$

$$\text{fator } K = \frac{\ln \frac{(S_i)}{(S_f)}}{\text{consumo de agente dessulfurante em kg/tonelada}}$$

### 4.3.2 Amostragem durante o experimento

A amostragem do enxofre inicial é feita no vazamento do alto-forno, e esta análise é realizada novamente na estação de dessulfuração, quando do recebimento do carro torpedo pela mesma. A amostragem para análise do enxofre final é feita após o tratamento de dessulfuração. Quando o carro torpedo descarrega o ferro-gusa líquido na panela, normalmente ocorre uma pequena reversão de enxofre, ou seja, o teor de enxofre é um pouco maior que o enxofre final encontrado na análise após o tratamento de dessulfuração em carro torpedo. Isso ocorre normalmente por alguns motivos: escória de dessulfuração que se mistura novamente com o metal líquido (alguma parte de escória que não foi totalmente retirada); contato com o cascão formado no carro torpedo (escória que projeta durante o tratamento de dessulfuração e fica agarrada nas partes superiores do carro torpedo, inclusive reduzindo a capacidade de carga do mesmo); maior homogeneização do ferro-gusa na panela, já que no carro torpedo existe esta dificuldade do tratamento atingir todo o metal por causa da geometria deste equipamento, ou seja, a amostragem final no carro torpedo pode não ser representativa de todo o metal líquido contido neste reator. As análises de enxofre foram feitas no aparelho Leco, conforme figura 4.10 a seguir.

A amostragem do ferro-gusa, para análise de enxofre, é realizada pelo operador da

estação de dessulfuração, que acopla o amostrador em uma lança onde manualmente é imersa no banho metálico (amostrador conforme figura 4.11).



Figura 4.10 - Aparelho Leco utilizado para realização das análises de enxofre durante o experimento.



Figura 4.11 - Lanças termopares utilizadas para coleta de amostra de ferro-gusa para medição de temperatura e análise de enxofre.

Quando retiradas do banho, as amostras estão no formato de um fio que é limpo e

fracionado no tamanho de alguns milímetros, com cerca de três gramas. Esta amostra é inserida para análise no aparelho Leco. São realizadas amostragens quando o carro torpedo chega à estação de dessulfuração, antes da dessulfuração e após a dessulfuração. Para amostragem da temperatura, é acoplada a lança ao termopar e realizada a amostragem quando o carro torpedo está na estação de dessulfuração.

#### **4.3.2.1 Amostragem para curva de enxofre**

Para testar se a reação com o agente dessulfurante em carro torpedo é do tipo de primeira ordem, foram coletadas em uma corrida amostras para análise de enxofre em quatro momentos do processo de dessulfuração, sendo uma amostra inicial, duas intermediárias e uma amostra final. Não foi possível coletar um número maior de amostras devido à dificuldade em proceder a interrupção deste processo. Neste caso, o tempo de dessulfuração torna-se maior que o necessário num processo normal e pode causar atrasos na sequência da produção do aço.

#### **4.3.2.2 Amostragem para análise da escória de dessulfuração**

Para avaliar se a escória de dessulfuração estava livre de flúor, foi feita amostragem em uma corrida no final do período de teste com o agente dessulfurante B (com sodalita), ou seja, três meses após finalizar a utilização de agente dessulfurante com fluorita. A amostragem foi realizada após um tratamento de dessulfuração com o agente dessulfurante B, retirando um pouco da escória gerada através de uma concha que permitiu a amostragem ser realizada do piso da estação de dessulfuração.

#### **4.3.3 Lanças de Injeção**

A lança utilizada durante o experimento, para injeção do agente dessulfurante, é do tipo

lança de dois furos em T (furos de 12 mm de diâmetro), como demonstrada na figura 4.12, posicionada no centro da abertura do carro torpedo, em média a 400 mm do fundo deste reator.



Figura 4.12 – Lança utilizada na estação de dessulfuração.

#### 4.3.4 Análises Químicas

Os insumos utilizados neste experimento (agente dessulfurante A e agente dessulfurante B) foram caracterizados através de análises químicas (via úmida e gasometria) e físicas (granulometria). As principais determinações foram  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  para o dessulfurante com fluorita e  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  para o dessulfurante com sodalita, conforme descrito a seguir:

##### 4.3.4.1 Procedimento para determinação de $\text{CaC}_2$ no agente dessulfurante

Pesou-se 4,00 gramas de amostra e transferiu-se para o Kitassato de 500 ml, do aparelho eudiômetro. Foi fechado com rolha de borracha acoplada a bureta, contendo água. Adicionou-se lentamente água, até que toda a amostra foi solubilizada. O Kitassato deve

estar em uma vasilha contendo água para resfriamento do mesmo, uma vez que a reação do carbureto de cálcio é exotérmica. Após completada a solubilização da amostra, foi equalizada a quantidade de gás desprendido através de frasco mariotti com o recipiente com escala de volume em litros. O percentual de rendimento de acetileno é obtido conforme a seguinte equação:

$$\% \text{ RENDIMENTO} = V \times F \times \text{Pr.} \quad (\text{equação 4.10})$$

Onde:

V = Volume de gás acetileno desprendido na reação;

F = Fator de correção para 20°C e 760 mm Hg, obtido através de cálculos da reação do gás, que consta em uma tabela relacionando temperatura e pressão (conforme ANEXO 3);

Pr = Proporção de massa de amostra utilizada na análise, conforme a tabela abaixo.

Tabela IV. 4 - Tabela de proporção de massa de amostra para análise de CaC<sub>2</sub>.

Proporção	Massa	Pr
1	4 g	250
2	20 g	50
3	32 g	31,25

$$\% \text{ CaC}_2 = \frac{R \times 100}{384,12} \quad (\text{equação 4.11})$$

Onde:

R = Rendimento do gás obtido através da equação 4.10;

384,12 = Fator de correção para, CaC<sub>2</sub> em função do volume de gás C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> desprendido a 20°C e 760 mmHg.

#### 4.3.4.2 Determinação de $\text{CaF}_2$ no agente dessulfurante

Pesou-se 0,025g de amostra (Padrão Analítico) em cadinho de Níquel e 0,30g de nitrato de potássio, agitando levemente para homogeneizar. Pesou-se rapidamente 1,50g de hidróxido de sódio e adicionou-se na amostra, deixando 30 minutos na Mufla a  $600^\circ\text{C}$ , agitando o cadinho de 5 em 5 minutos durante este período. Retirou-se a amostra deixando esfriar em dessecador e em seguida adicionou-se 25ml de ácido nítrico 4%, deixando dissolver por aproximadamente 20 minutos. Transferiu-se o resíduo para becker de plástico, adicionou-se 75ml de Citrato de Amônio lavando cuidadosamente o cadinho com bastão de Borracha. Foi levado no aparelho para medir a concentração acionando a tecla entra e com agitação constante por 3 minutos, onde ao final da análise o equipamento alertou com um bipe.



Figura 4.13 - Phmetro e eletrodo seletivo para análise de flúor, (Tecnosulfur, 2012).

$$\text{CaF}_2 = \frac{\text{Leitura no equipamento} \times 78 \times (1) \times 100}{38 \times 10000 \times 0,025} \quad (\text{equação 4.12})$$

Onde:

78 = massa molar do  $\text{CaF}_2$

1/10000 = fator de conversão de ppm para %

100 = fator de diluição utilizada

38 = massa molar do F<sub>2</sub>

0,025 = massa da amostra

#### 4.3.4.3 Determinação de Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O no agente dessulfurante

Pesou-se 0,100 g da amostra, transferiu-se para um becker de teflon, adicionou-se 20ml de ácido fluorídrico, 20ml de ácido nítrico, 10ml de ácido clorídrico, 10ml de ácido perclórico, deixando secar. Adicionou-se 10ml de ácido clorídrico, transferiu-se para balão de 100ml (sem filtrar). Foi esfriado o balão a temperatura ambiente, dando sequência no aparelho fotômetro de chama.

Cálculo:

$$\% \text{Na}_2\text{O} = \frac{\text{Leitura} \times 62 \times 100}{46 \times 10000 \times 0,1} \quad (\text{equação 4.13})$$

$$\text{Na} \longrightarrow \text{Na}_2\text{O} = \text{Leitura} \times 1,3479 \times 2,7 \times 0,001 - \text{valor do branco}$$

$$\% \text{K}_2\text{O} = \frac{\text{Leitura} \times 94 \times 100}{78 \times 10000 \times 0,1} \quad (\text{equação 4.14})$$

$$\text{K} \longrightarrow \text{K}_2\text{O} = \text{Leitura} \times 1,2046 \times 2,4 \times 0,001 - \text{valor do branco}$$

Onde:

A análise do branco é feita somente com água, sem amostra.

Massa molar Na = 23

Massa molar do Na<sub>2</sub>O = 62

Massa molar K = 39

Massa molar K<sub>2</sub>O = 94

$$\frac{Na_2O}{2 Na} = \frac{62}{46} = 1,3479$$

$$\frac{K_2O}{2 K} = \frac{94}{78} = 1,2046$$

$$\frac{Na_2O}{Na} = \frac{62}{23} = 2,7$$

$$\frac{K_2O}{K} = \frac{94}{39} = 2,4$$

Após a abertura da amostra, realizou-se imediatamente a leitura no aparelho fotômetro de chama conforme figura 4.14 a seguir:



Figura 4.14 - Fotômetro de chama utilizado para análise de  $Na_2O$  e  $K_2O$ , (Tecnosulfur, 2012).

#### 4.3.5 Análises Físicas

Após a coleta da amostra durante a produção do agente dessulfurante, foi realizado o seguinte procedimento:

- Foram montadas as peneiras conforme especificação (malhas de 65 e 150 mesh), colocando sempre a peneira de menor abertura por baixo, em uma ordem crescente, no agitador granulométrico, (aparelho usado para fazer a análise granulométrica conforme figura 4.15). No agitador granulométrico controla-se a amplitude e o tempo de peneiramento.



Figura 4.15 – Agitador granulométrico, (Tecnosulfur, 2012).

- Foi pesada a massa de 100 gramas e colocada no agitador por 30 minutos, com amplitude em 9. Depois deste tempo, pesou-se a quantidade de material em cada peneira e calculou-se o percentual, conforme segue:

$$\% R = \frac{m_r \times 100}{m_t} \quad (\text{equação 4.15})$$

Onde:

R: Percentual Retido nas Peneiras

$m_r$  : massa do material retido na peneira (em gramas)

$m_t$  : massa total (em gramas)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

São demonstrados a seguir os principais resultados obtidos no período dos experimentos (maio/2011 a setembro/2011):

Os gráficos das figuras 5.1 e 5.2 obtidos através da análise de amostras retiradas durante uma corrida demonstraram que a reação de dessulfuração utilizando agente dessulfurante B (com sodalita) se comporta como equação de primeira ordem, ou seja, se a concentração de enxofre inicial e a constante de velocidade são conhecidas, a concentração de enxofre pode ser calculada em qualquer tempo. Admitiu-se que o agente dessulfurante A (com fluorita) se comporta da mesma forma, já que os materiais diferem entre si somente na substituição de fluorita por sodalita.

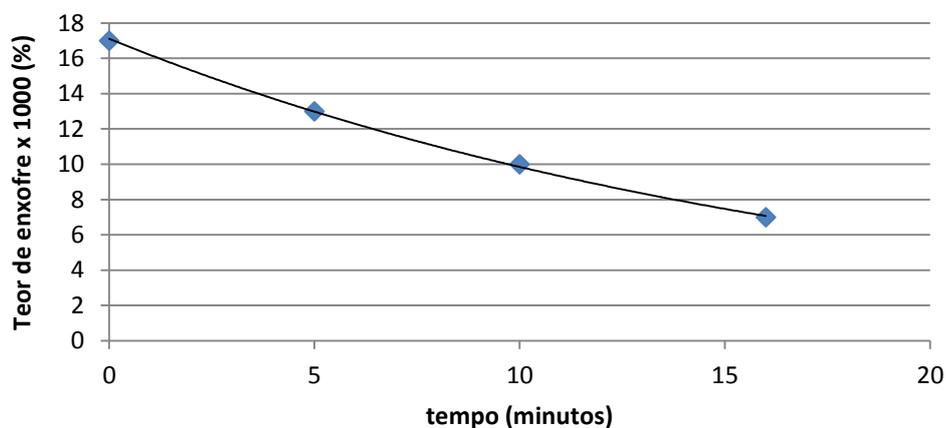


Figura 5.1: Concentração de enxofre no ferro-gusa x tempo de tratamento (levantamento de uma corrida, dessulfurante com sodalita).  $R^2=0,9991$

Houve boa concordância do valor de  $R^2$  do gráfico 5.2, linearizado dos resultados obtidos do gráfico 5.1. Os valores obtidos já eram esperados para reações de dessulfuração, ou seja, reação de primeira ordem. Havia o receio deste tipo de teste sofrer interferência, já que cada amostragem para análise de enxofre foi realizada interrompendo o processo de dessulfuração.

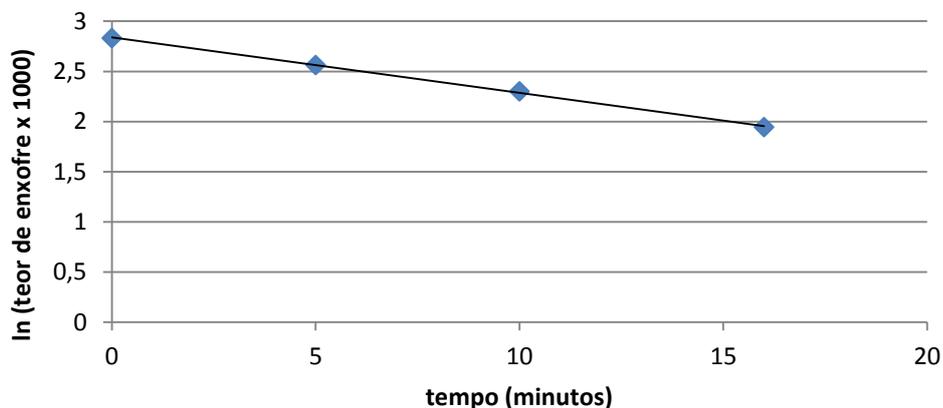


Figura 5.2: ln da concentração de enxofre no ferro-gusa x tempo de tratamento (levantamento de uma corrida, dessulfurante com sodalita).  $R^2=0,9991$

No período do experimento também não foram observadas condições muito diferentes em termos de exigência do agente dessulfurante, ou seja, os principais parâmetros se mantiveram num nível de variação aceitável na comparação entre os períodos de utilização dos agentes dessulfurantes A e B, conforme figuras 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8:

- a temperatura de gusa se manteve acima de 1300°C: figuras 5.3 e 5.4;
- o teor de enxofre inicial (a maior parte abaixo de 0,04%): figuras 5.5 e 5.6;
- o teor de enxofre final (abaixo de 0,01%): figuras 5.7 e 5.8.

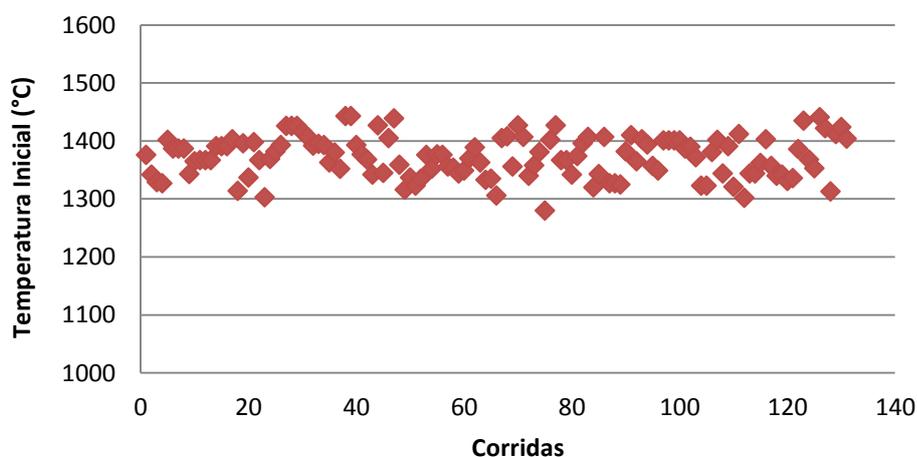


Figura 5.3: Temperatura inicial do ferro-gusa no período do experimento com o agente dessulfurante com fluorita. Média = 1372°C, desvio = 35°C.

A temperatura inicial do ferro-gusa no início do tratamento de dessulfuração esteve em média 10°C superior no período do experimento com utilização do agente dessulfurante com sodalita (julho a setembro) em relação ao período do experimento com utilização do agente dessulfurante com fluorita (figuras 5.3 e 5.4). Este parâmetro não é controlado na dessulfuração, apenas acompanhado. Depende da operação do alto-forno e do tempo de transporte até a estação de dessulfuração.

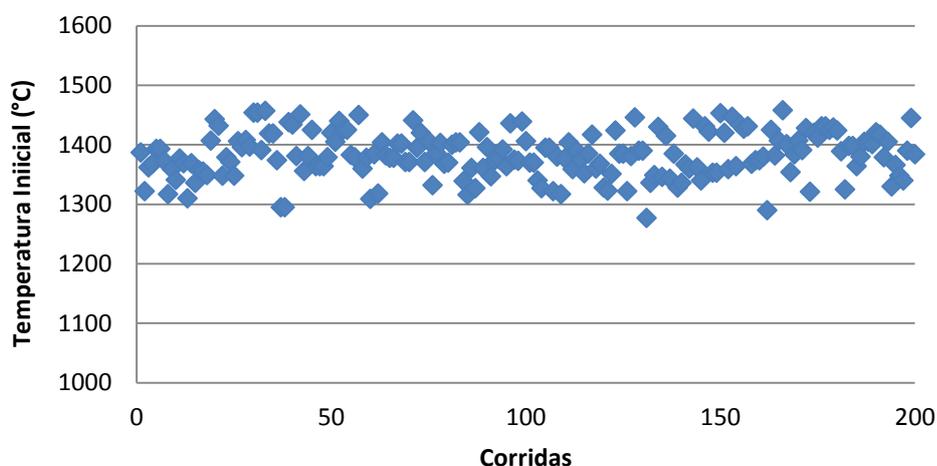


Figura 5.4: Temperatura inicial do ferro-gusa no período do experimento com o agente dessulfurante com sodalita. Média = 1383°C, desvio = 38°C.

Como a temperatura maior favorece a dessulfuração, esperava-se que ocorresse alguma vantagem na comparação entre os dados de eficiência do agente dessulfurante com sodalita em relação ao agente dessulfurante com fluorita. Porém, esta temperatura média maior pode ser pouco representativa, devido à grande dispersão dos dados industriais em tratamentos de dessulfuração. Além disso, nesta faixa de temperatura (entre 1300 e 1400° C), parece ter sido pouco significativa.

Verificou-se no período do experimento com agente dessulfurante com fluorita uma média de enxofre inicial cerca de 18% maior que a média do enxofre inicial no período do experimento com sodalita (figuras 5.5 e 5.6). Normalmente, num tratamento de dessulfuração, um valor de enxofre inicial mais alto numa corrida favorece uma maior

retirada de enxofre no banho, comparado a um enxofre inicial mais baixo, para um mesmo valor de enxofre final.

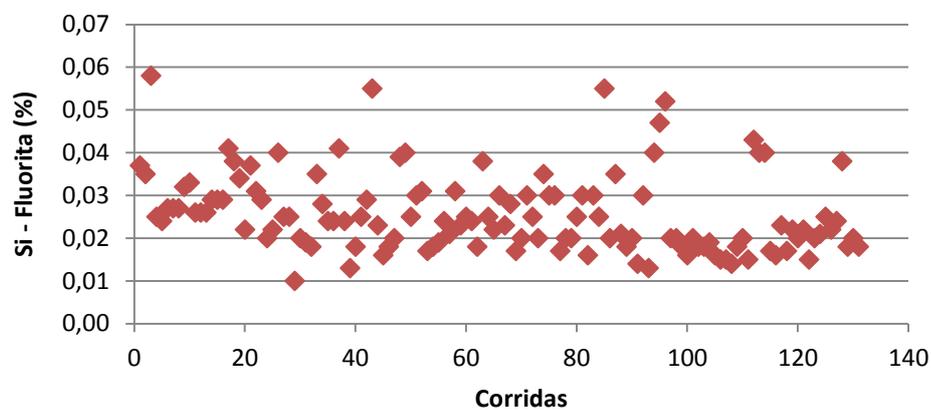


Figura 5.5: Enxofre inicial do ferro-gusa no período do experimento com o agente dessulfurante com fluorita. Média = 0,026%, desvio = 0,009%.

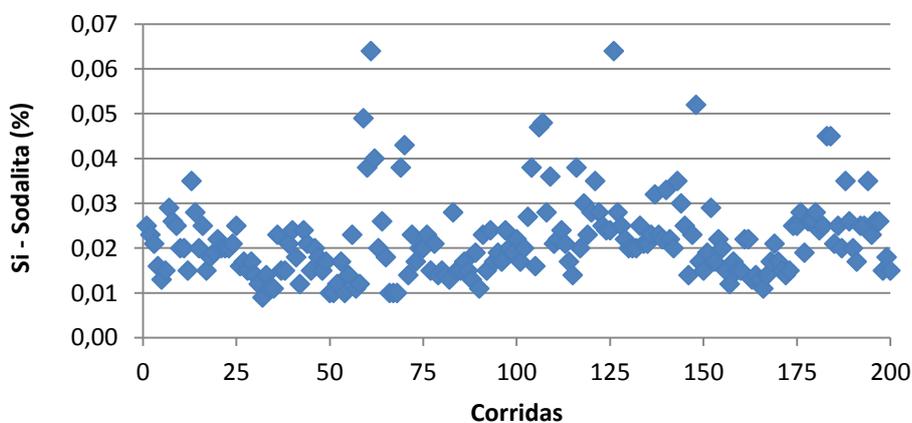


Figura 5.6: Enxofre inicial do ferro-gusa no período do experimento com o agente dessulfurante com sodalita. Média = 0,022%, desvio = 0,009%.

Pela avaliação dos gráficos de enxofre final (figuras 5.7 e 5.8), verifica-se que no período do experimento com agente dessulfurante com fluorita e agente dessulfurante com sodalita, foram obtidos valores de enxofre final com médias e

desvios iguais. Isto mostra uma uniformidade no atendimento dos agentes dessulfurantes A e B em relação à exigência para sequência do processo.

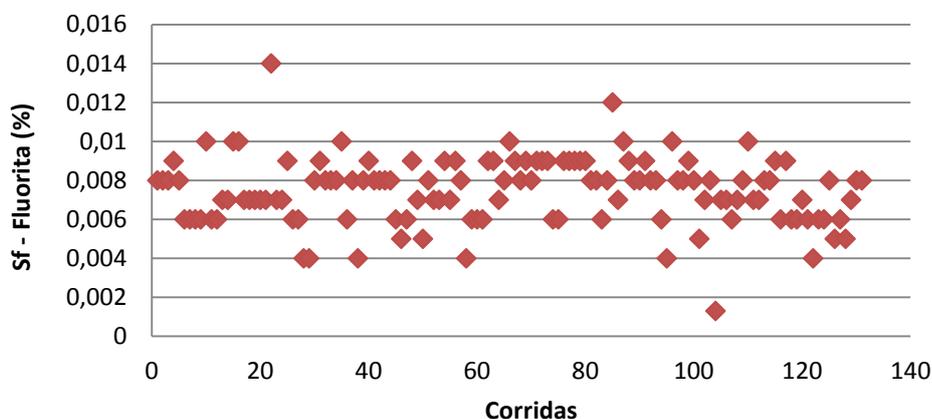


Figura 5.7: Enxofre final do ferro-gusa no período do experimento com o agente dessulfurante com fluorita. Média = 0,007%, desvio = 0,002%.

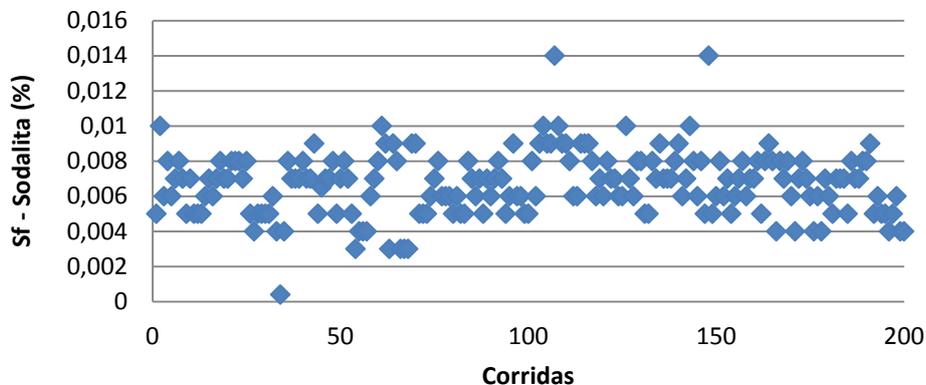


Figura 5.8: Enxofre final do ferro-gusa no período do experimento com o agente dessulfurante com sodalita. Média = 0,007%, desvio = 0,002%.

O consumo específico do agente dessulfurante com fluorita foi em média 4,3% maior que o consumo específico do agente dessulfurante com sodalita (figuras 5.9 e 5.10). A avaliação apenas do consumo específico de um agente dessulfurante não determina sua eficiência em comparação com outro. O consumo específico depende das condições em que o material foi aplicado. A comparação deve ser feita mantendo exatamente as

mesmas condições, por exemplo, enxofre inicial e final. Por isso foi utilizado o fator K como principal indicador de comparação, já que os dados utilizados para cálculo do fator K já consideram valores da dessulfuração (quanto de enxofre foi retirado no processo) e também o próprio consumo específico.

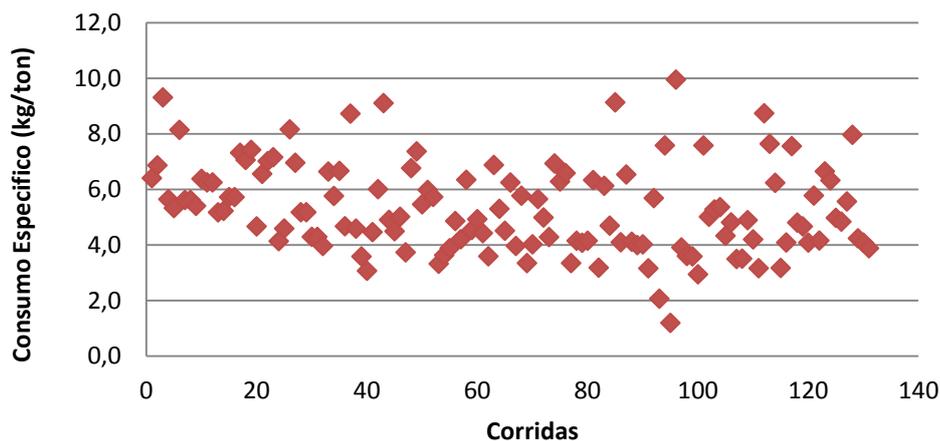


Figura 5.9: Consumo específico de agente dessulfurante com fluorita no período do experimento. Média = 5,3 kg/ton., desvio = 1,6 kg/ton.

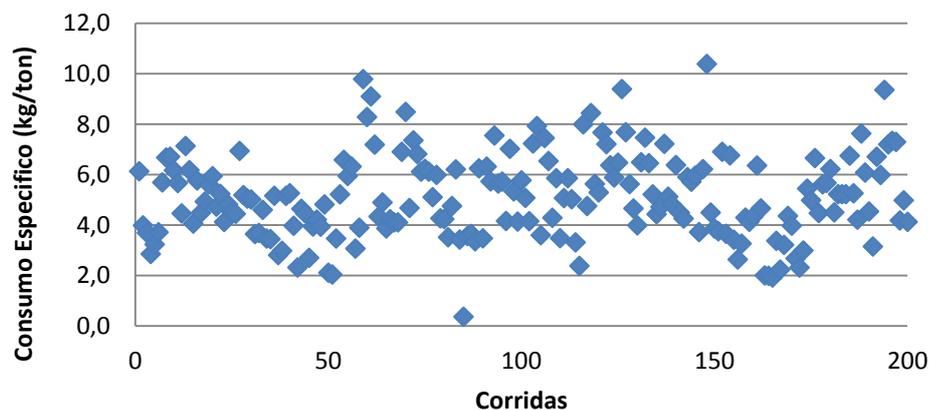


Figura 5.10: Consumo específico de agente dessulfurante com sodalita no período do experimento. Média = 5,1 kg/ton., desvio = 1,6 kg/ton.

O levantamento do tempo de tratamento (figuras 5.11 e 5.12) apresentou dados semelhantes entre os experimentos com os agentes dessulfurantes A e B. Como os agentes dessulfurantes A e B são semelhantes, diferindo apenas na composição de 2%

(fluorita no agente dessulfurante A e sodalita no agente dessulfurante B), não é surpresa que os dois agentes dessulfurantes se comportem da mesma forma em relação ao tempo de tratamento.

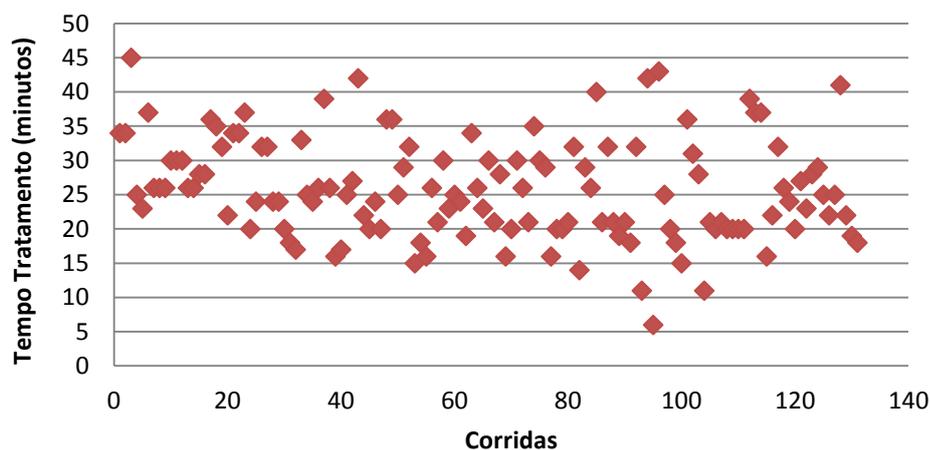


Figura 5.11: Tempo de tratamento no período do experimento com agente dessulfurante com fluorita. Média = 25,8 minutos, desvio = 7,4 minutos.

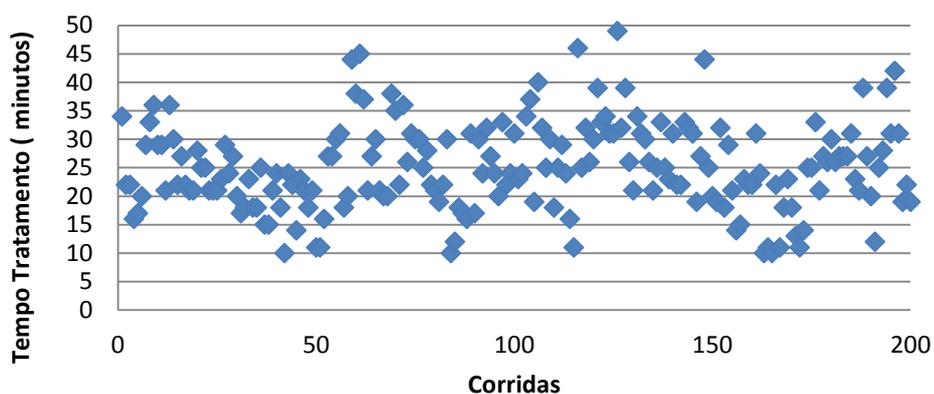


Figura 5.12: Tempo de tratamento no período do experimento com agente dessulfurante com sodalita. Média = 25,8 minutos, desvio = 7,9 minutos.

A quantidade de enxofre retirada do banho durante o tratamento foi maior durante o experimento com o agente dessulfurante com fluorita (figuras 5.13 e 5.14). Isso foi apenas uma consequência do fato do enxofre inicial ter sido maior neste período, sem

nenhuma influência na comparação entre a eficiência dos dois agentes dessulfurantes. Mesmo assim, a diferença entre os valores não foi representativa.

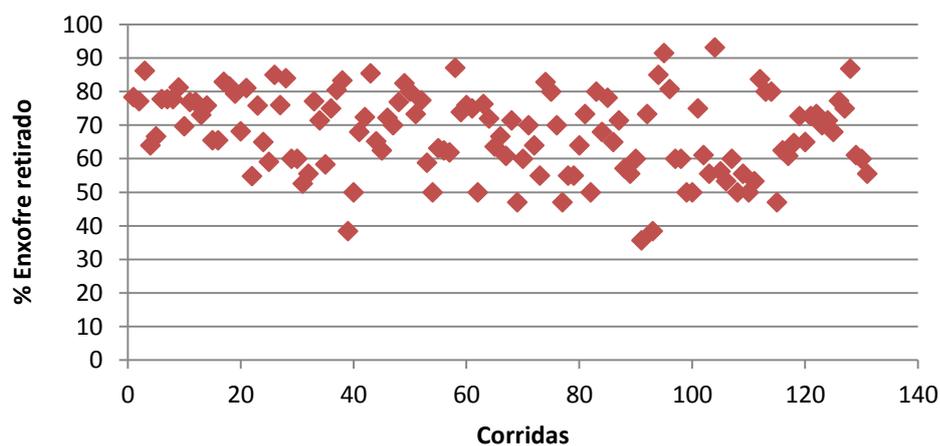


Figura 5.13: % de enxofre retirado do banho em cada corrida, no período do experimento com agente dessulfurante com fluorita. Média = 67,8%, desvio = 11,9%.

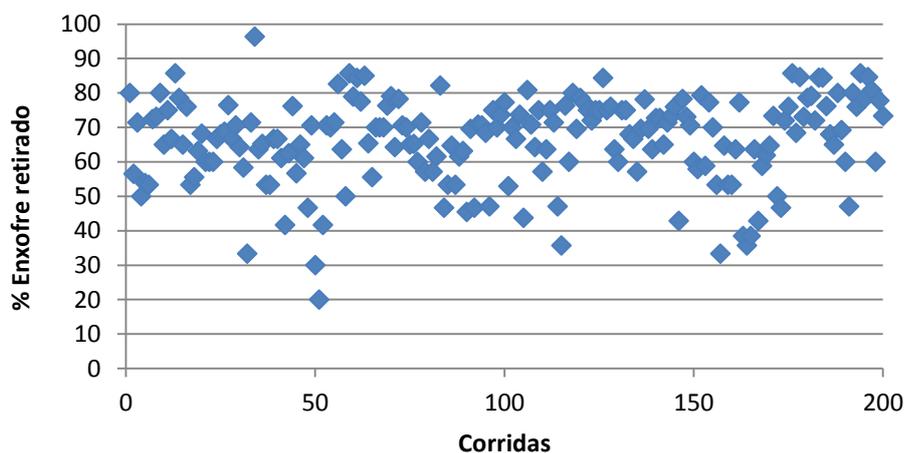


Figura 5.14: % de enxofre retirado do banho em cada corrida, no período do experimento com agente dessulfurante com sodalita. Média = 66,2%, desvio = 12,4%.

A perda de temperatura durante o tratamento de dessulfuração (figuras 5.15 e 5.16) foi cerca de 9% menor no período em que foi utilizado agente dessulfurante com sodalita.

Normalmente a perda de temperatura está ligada a quantidade de agente dessulfurante injetado, ao tempo de tratamento e às reações envolvidas durante o tratamento. As quantidades de dessulfurante injetado e os tempos de tratamento foram semelhantes. Neste caso a diferença de temperatura pode estar ligada diretamente à substituição da fluorita por sodalita.

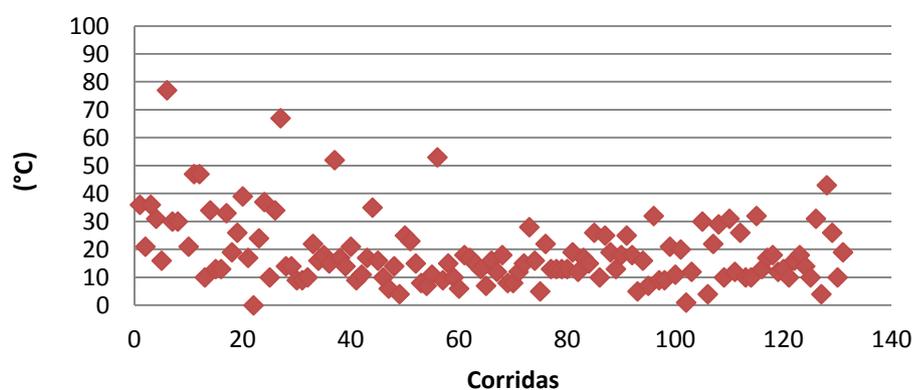


Figura 5.15: Perda de temperatura durante o tratamento no período do experimento com agente dessulfurante com fluorita. Média = 18,6°C, desvio = 12,5°C.

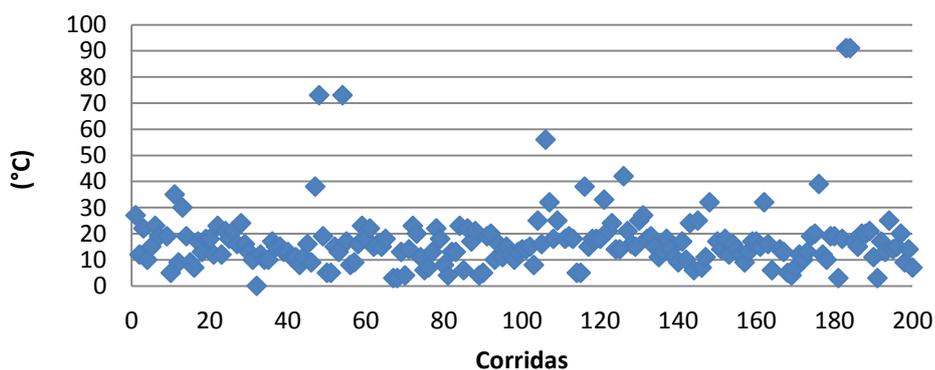


Figura 5.16: Perda de temperatura durante o tratamento no período do experimento com agente dessulfurante com sodalita. Média = 17,0°C, desvio = 14,2°C.

A correlação entre os parâmetros de enxofre inicial do ferro-gusa e o % de enxofre

retirado do banho foi maior no período da utilização de agente dessulfurante com fluorita (figuras 5.17 e 5.18). Espera-se que com um enxofre inicial maior o % de enxofre retirado do banho seja maior, já que depende somente do enxofre inicial e final. Isso foi verificado nas figuras 5.5, 5.6, 5.13 e 5.14, onde no período de utilização de agente dessulfurante com fluorita os valores foram maiores que no período de utilização de agente dessulfurante com sodalita.

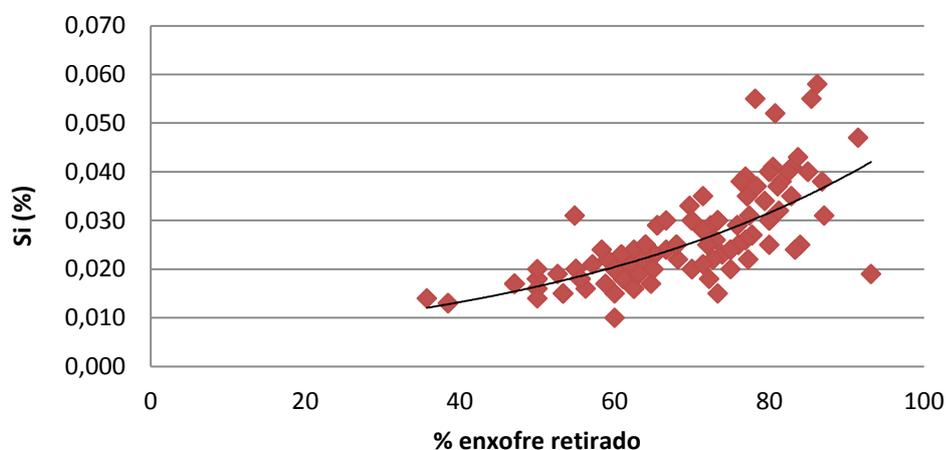


Figura 5.17: Correlação entre enxofre inicial e o % de enxofre retirado do banho no período do experimento com agente dessulfurante com fluorita ( $R^2=0,5961$ ).

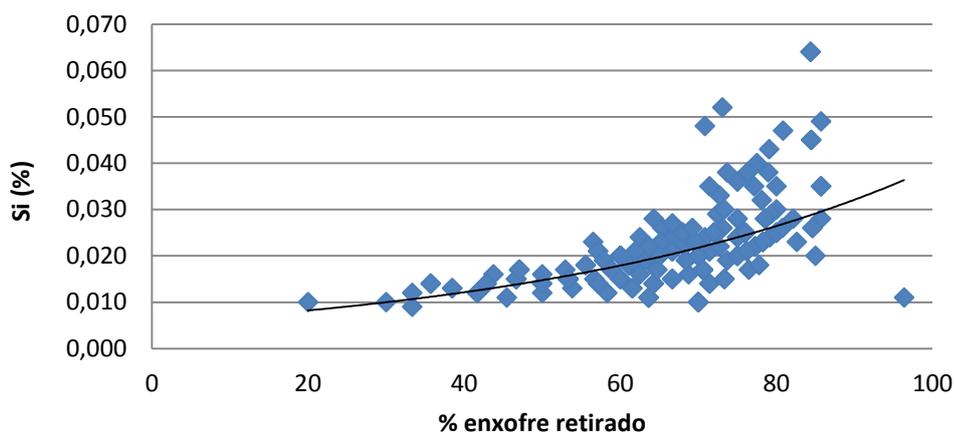


Figura 5.18: Correlação entre o enxofre inicial e o % de enxofre retirado do banho no período do experimento com agente dessulfurante com sodalita ( $R^2=0,4333$ ).

O fato de esta correlação ter sido maior para este mesmo agente dessulfurante mostra principalmente que o valor do enxofre inicial é que determina uma boa correlação entre estes parâmetros, já que a média do enxofre inicial foi em torno de 18% maior e a taxa de dessulfuração somente 3% maior para o agente dessulfurante com fluorita.

A correlação entre os parâmetros de diferença do teor de enxofre tratado durante a dessulfuração e o tempo de tratamento foi maior para o período de utilização do agente dessulfurante com sodalita (figuras 5.19 e 5.20). É esperada uma boa correlação entre estes parâmetros, já que a quantidade de agente dessulfurante a ser injetada no banho é calculada através de uma relação entre esta diferença de enxofre e o consumo específico do agente dessulfurante (através do fator K). Como a taxa de injeção é constante, quanto maior a diferença de enxofre a ser reduzida no metal, maior a quantidade de agente dessulfurante a ser injetado e maior o tempo. Verificou-se que o agente dessulfurante com sodalita tem melhor representatividade com os dados inseridos no supervisor para cálculo da quantidade a ser injetada, ou seja, tem o valor do fator K mais próximo daquele utilizado no supervisor.

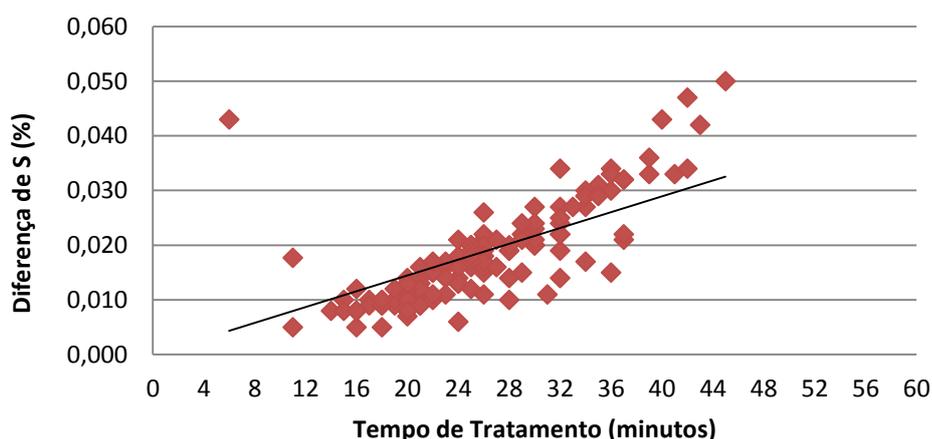


Figura 5.19: Correlação entre tempo de tratamento e diferença do teor de enxofre (enxofre inicial-enxofre final) no período do experimento com agente dessulfurante com fluorita ( $R^2=0,5511$ ).

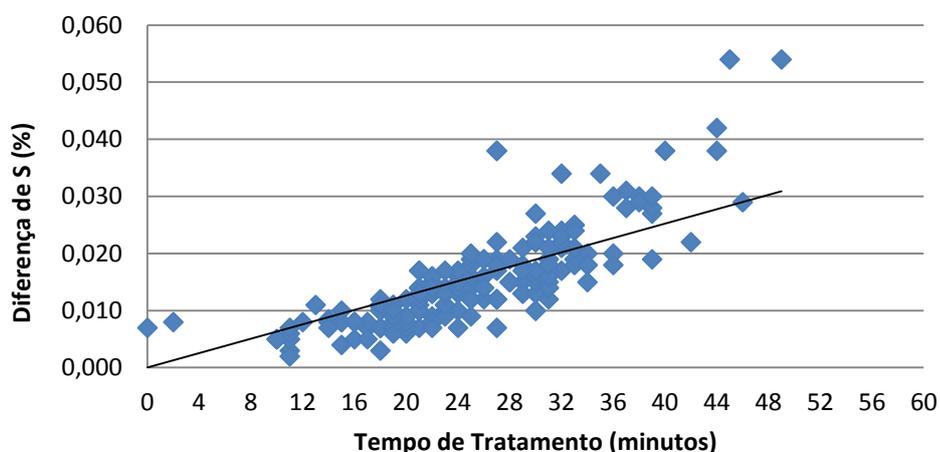


Figura 5.20: Correlação entre tempo de tratamento e diferença do teor de enxofre (enxofre inicial-enxofre final) no período do experimento com agente dessulfurante com sodalita ( $R^2=0,6026$ ).

As figuras 5.21 e 5.22 mostraram uma forte correlação entre os parâmetros de consumo específico e tempo de tratamento, tanto para o período em que foi utilizado agente dessulfurante com fluorita quanto para o período em que foi utilizado o agente dessulfurante com sodalita. É um resultado esperado, considerando que o experimento foi realizado com uma taxa de injeção constante.

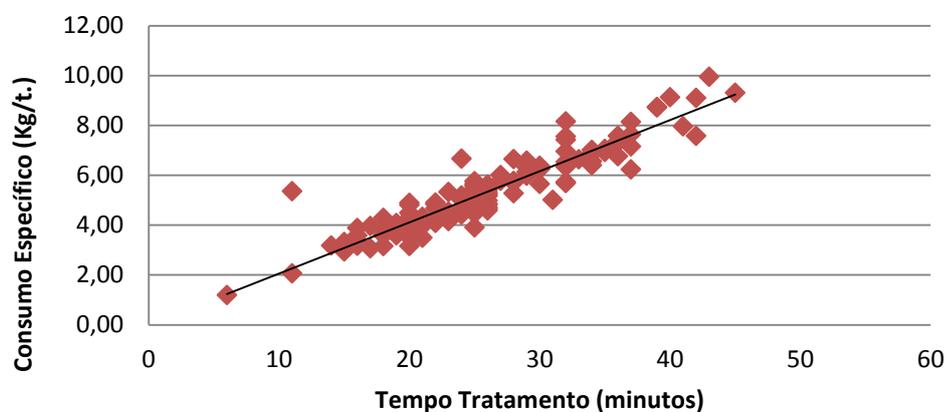


Figura 5.21: Correlação entre consumo específico e tempo de tratamento no período do experimento com agente dessulfurante com fluorita ( $R^2=0,8668$ ).

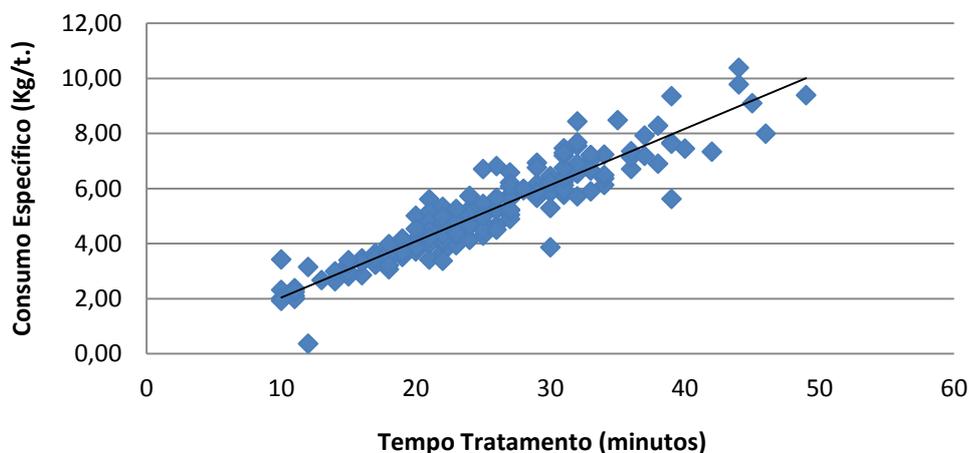


Figura 5.22: Correlação entre consumo específico e tempo de tratamento no período do experimento com agente dessulfurante com sodalita ( $R^2=0,8674$ ).

A diferença média entre os teores de enxofre inicial e final do ferro-gusa tratado durante o período do experimento foi 15% maior no período em que foi utilizado agente dessulfurante com fluorita em relação ao período em que foi utilizado agente dessulfurante com sodalita (figuras 5.23 e 5.24). Isso ocorreu principalmente devido aos enxofres iniciais maiores no período de utilização do agente dessulfurante com fluorita. Esta variação de enxofre inicial depende da operação do alto-forno, das matérias primas utilizadas no período, principalmente coque, que é o principal responsável pelo enxofre contido no ferro-gusa. Os enxofres finais foram parecidos.

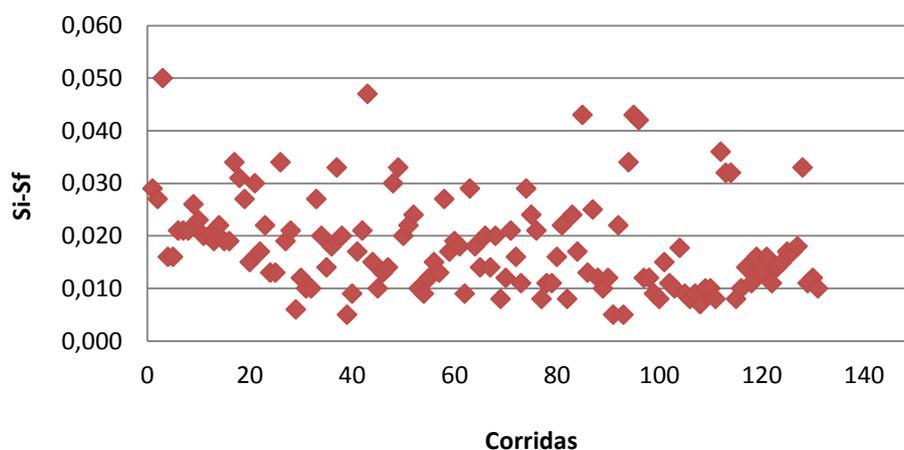


Figura 5.23: Diferença entre o enxofre inicial e o enxofre final no período do experimento com agente dessulfurante com fluorita. Média = 0,018%, desvio = 0,009%.

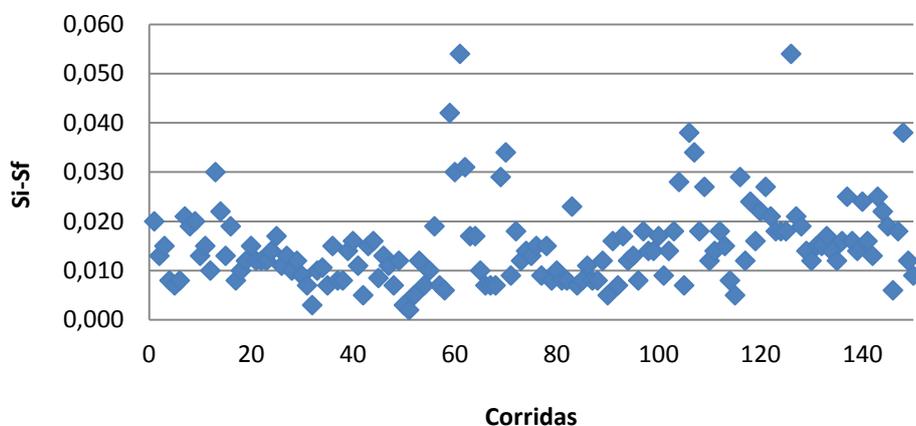


Figura 5.24: Diferença entre o enxofre inicial e o enxofre final no período do experimento com agente dessulfurante com sodalita. Média = 0,015%, desvio = 0,009%.

De acordo com as figuras 5.25 e 5.26, se nota que a razão entre o enxofre objetivado e o enxofre final é próxima da unidade, sugerindo uma boa concordância entre estes; ou seja, o modelo utilizado (fator K) é confiável para as previsões do enxofre teórico após o tratamento de dessulfuração, mesmo que este modelo não leve em consideração a não uniformidade da dispersão. É considerado um fator K para cálculo da quantidade de agente dessulfurante a ser injetado, baseado no enxofre inicial e objetivado de cada corrida.

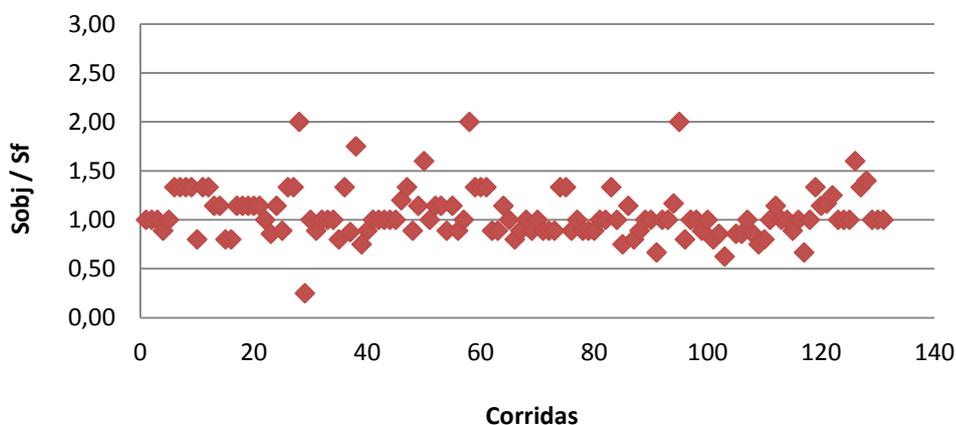


Figura 5.25: Razão entre o enxofre objetivado e o enxofre final no período do experimento com agente dessulfurante com fluorita.

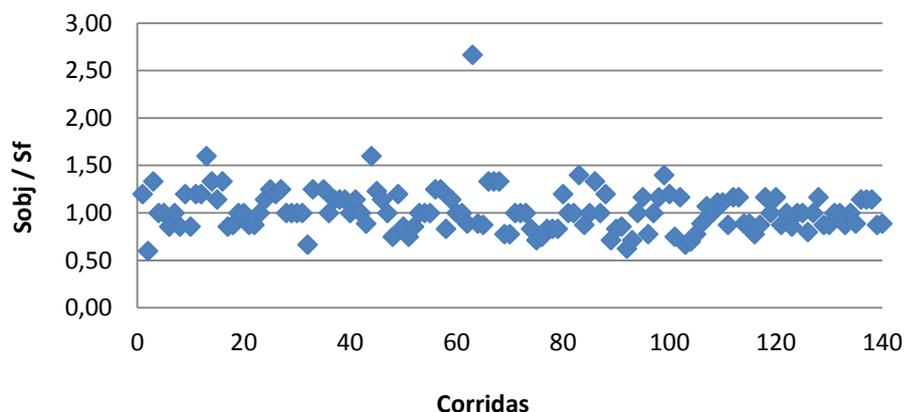


Figura 5.26: Razão entre o enxofre objetivado e o enxofre final no período do experimento com agente dessulfurante com sodalita. Acompanhamento por corrida.

Através da avaliação dos gráficos das figuras 5.27, 5.28 e 5.29, pode-se afirmar que não houve diferença de eficiência (comparação do fator K) entre o agente dessulfurante com fluorita em sua composição e o agente dessulfurante com sodalita em sua composição.

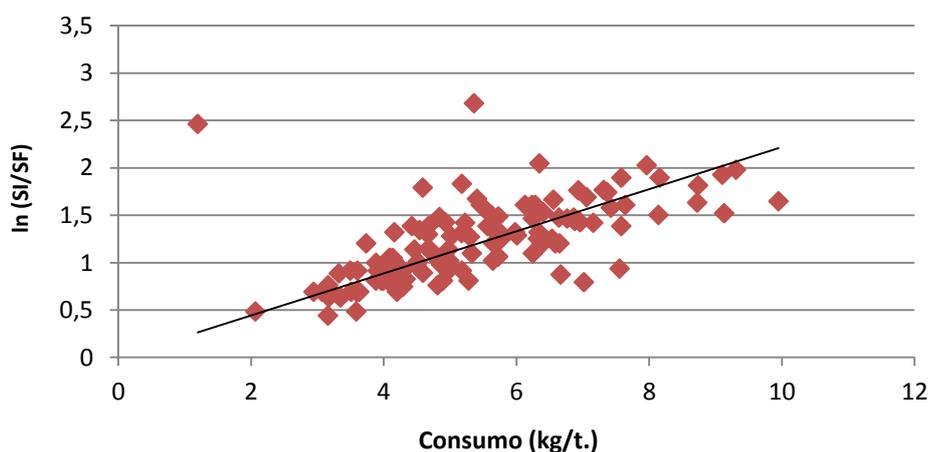


Figura 5.27: Fator K obtido com fluorita nos meses de maio e junho ( $y=0,2219x$ ,  $R^2=0,3192$ ).

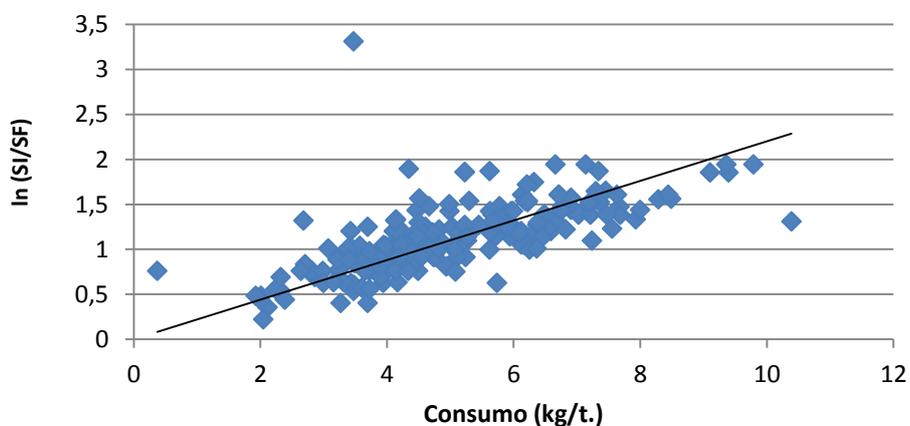


Figura 5.28: Fator K obtido com sodalita de julho a setembro ( $y=0,2199x$ ,  $R^2=0,3597$ ).

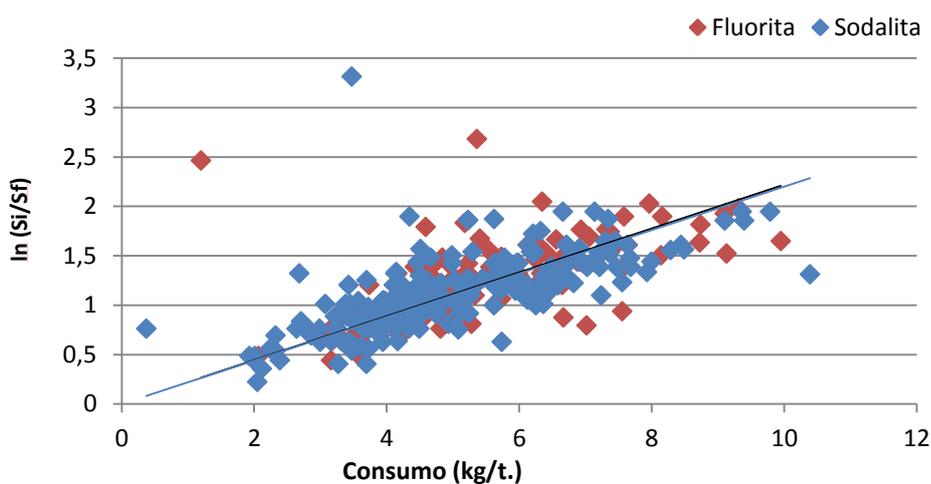


Figura 5.29: Comparativo do fator K obtido com fluorita e sodalita.

Os valores de  $R^2$  nos gráficos 5.27, 5.28 e 5.29, apresentaram-se muito baixos, mas aceitáveis para dados industriais. Isso se deve ao fato das variações e incertezas em algumas das medições, como por exemplo: quantidade de ferro-gusa no carro torpedado durante o tratamento de dessulfuração (o carro torpedado não foi pesado, o peso foi estimado de acordo com o nível de metal no reator, conforme prática operacional); reação com cascão formado no carro torpedado também é inerente ao processo; possíveis erros na anotação dos resultados durante operação do sistema. Nenhum dado foi excluído a partir de junho. Em maio, foram selecionados os dados com a taxa de injeção

estável próximo de 60 kg/min no momento em que o equipamento de injeção era ajustado.

Durante o experimento não houve nenhuma ocorrência atípica referente as perdas metálicas e ao desgaste refratário, comparando o período do experimento em que foi utilizado agente dessulfurante com fluorita e o período em que foi utilizado agente dessulfurante com sodalita.

Durante o experimento, tanto com o agente dessulfurante A, quanto com o agente dessulfurante B, não houve nenhuma corrida rejeitada por não atingimento do enxofre necessário para sequência dos processos na aciaria. Foi considerado, então, igual atendimento ao exigido pelos dois agentes dessulfurantes.

Foi confirmado através de análise de escória de dessulfuração de uma corrida no final do período do experimento com agente dessulfurante B, que não há mais a presença de flúor nesta escória gerada. Este resultado era esperado, já que a amostra foi coletada praticamente três meses após cessar a utilização de fluorita no agente dessulfurante.

Considerações finais sobre a atuação da sodalita em comparação com a fluorita na reação de dessulfuração durante o experimento:

Fluorita:

A fluorita no agente dessulfurante para aplicação em carro torpedo tem a função principal de reduzir a formação de cascão neste equipamento. Esta formação de cascão no carro torpedo reduz sua capacidade de carga no transporte do ferro-gusa. A ação da fluorita ocorre devido à sua característica de manter a escória gerada com fluidez compatível com esta operação.

Sodalita:

Durante o experimento com a utilização da sodalita, a capacidade de carga dos carros torpedo se manteve a mesma, ou seja, a sodalita desempenhou bem o papel que antes era da fluorita, de manter a escória líquida e reduzir a formação de cascão neste reator.

Espera-se que os compostos de  $K_2O$  e  $Na_2O$  da sodalita se comportem como agentes dessulfurantes, assim como o  $CaO$  ou o  $CaC_2$ , o que não ocorre com o  $CaF_2$  da fluorita que atua principalmente no aspecto cinético.

Havia o receio do teor de sílica presente na sodalita ser prejudicial à dessulfuração. Porém, os resultados mostraram que este problema não ocorreu. O incremento de sílica no agente dessulfurante B foi de 0,7% em comparação com o agente dessulfurante A, ou seja, um valor muito pequeno para ser representativo.

Na reação de dessulfuração no carro torpedo, o processo ocorre principalmente durante o contato do agente dessulfurante injetado e o metal líquido, ou seja, no caminho que o agente percorre desde a injeção na lança até a superfície do metal. A dessulfuração pela escória de topo formada é pouco representativa (RIBEIRO,1996). Logo, a sodalita apresenta uma vantagem em relação a fluorita de ser considerada excelente fixadora de enxofre na escória através dos óxidos de sódio e potássio.

## 6 CONCLUSÕES

Pode-se afirmar que não houve diferença de eficiência entre o agente dessulfurante com fluorita em sua composição e agente dessulfurante com sodalita em sua composição. Isso quer dizer que, para agentes dessulfurantes a base de carbureto de cálcio para tratamento de ferro-gusa em carros torpedo é possível substituir a fluorita por sodalita na mesma proporção.

Substituindo a fluorita por sodalita no agente dessulfurante, foi obtido uma pequena vantagem econômica devido a diferença de preço entre os dois materiais, sem perda da qualidade do produto em nenhum aspecto observado durante o experimento (a sodalita custa em média 60% do valor da fluorita).

A escória gerada no tratamento de dessulfuração está livre de flúor, o que se trata de uma vantagem no aspecto ambiental.

A maior disponibilidade de sodalita no Brasil também se mostrou uma vantagem para fornecimento a longo prazo.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Avaliar a substituição de fluorita por sodalita em escórias sintéticas.

Avaliar a perda metálica através da escória de dessulfuração, comparando a utilização de agentes dessulfurantes com sodalita em sua composição substituindo a fluorita.

Avaliar potencial dessulfurante da sodalita através do aumento da proporção deste componente em agentes dessulfurantes.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMIAN, R., ALMENDRA, E.R. – **Físico Química, uma aplicação aos materiais**. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2002. 640 p.

CAMPOS, V.F., et al. **Tecnologia de fabricação do aço líquido**, v.1, 3<sup>a</sup>.ed, pp.3-4, Belo Horizonte:UFMG, 1985.

CANÇADO, R. Z. L.; **Estudo de Caracterização da Fluorita de Itaboraí**, Dissertação de Mestrado, CPGM/UFMG, 1984, p.1-19

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

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

DEHUFF C.A.: **Transact. American Foundrymen Society**, Vol. 63, 1955 xx pp. 53-56

DELHEY H.M.; **Thermodynamics of Desulphurization Ractions during Treatment of Hot Metal with Calcium and Calcium Compounds**. Steel research 61, 1990, Nr. 2 pp.64-71

EHELMEYER A.: **Entschwefelung von Roheisen durch Co-Injektion von Calciumcarbid mit Magnesiumlegierungen unter Berücksichtigung der Roheisentemperatur**. Diss. RWTH Aachen, 2001 (S.53)

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

HAASTERT, H. P; MEICHSNER, W; RELLERMEYER, H & PETERS, K-H. **Iron and Steel Engineer**, October 1975, p.71-77

IPT INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS – Relatório Técnico no 36.003/97 – **Avaliação do desempenho de nefelina em substituição a fluorita em escórias de siderurgia**. 33p.

KAY D.A.R.: **6 th ISS Congress**, 1990, Proceedings, Nagoya.

KIRMSE, O.J. – **Estudo do Comportamento Metalúrgico do Reator Kambara através de Modelagem Física** – Dissertação de Mestrado, REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, 2006, p.19-57

KOROS P.J.: **Desulfurization of Hot Metal with Pure Magnesium powder**. Inter. Magnesium Assn, Annual Meeting 1976

KOROS, P.J.: **Hot Metal Pretreatment – An Overview Summary in Pretreatment of Blast Furnace Molten Iron**, ISS, 1987,p.67-71

LECLERC F. at al.: **Hot Metal desulfurization by injection of lime**. Scaninject Conf. III/1, Lulea 1983, paper 28.

LEMOS, L.R. – **Maximização da Eficiência de Dessulfuração do Gusa Líquido num Reator Kanbara** – Dissertação de Mestrado, REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, 2011, p.5-27

MACLEAN, J.R. et al.: **Potential Role of Feldspar/Feldspathoid Minerals in Secondary Steelmaking**, 1997 Iron and Steelmaking Vol. 24, No 5.

MANSUR, F.M. : **Relatório de Pesquisa de Iniciação Científica**, Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Ouro Preto, 2008, p.4-14

MARSAN J. et al.: **Sulfur Control Improvements at the USS Gary Q – BOP.** Steelm. Conf. Washington 1991, Vol.74, pp. 663-668

MCFEATHERS L.B., FRUEHAN R.J.: **Desulfurization of Bath Smelter Metal,** ISS 1993, Dallas Steelmaking Conf. Proceed.,pp. 671 – 677

NASHIWA H. et al.: **Desulfurization of Hot Metal with Magnesium,** Proc. 1979. World Magnesium Conf. Oslo, pp. 20-24

NIEKERK van, W.H., DIPPENAAR R.J.: **The Treatment of Hot Metal by Using CaF<sub>2</sub> Containing Slags.** 4<sup>th</sup> Interat. Conf. on Molten. Slags and Fluxes, June 1992, Japan; The ISIJ Tokyo, Proc. pp.210-215

PRETKA J.G. et al.: **Improvements in Desulfurization Performance at Weirton Steel,** 1995 Steelm. Conf. Proceed. Vol. 78, pp 169-182

RELATÓRIO INTERNO WHITE MARTINS – **Introdução à Produção de Carbureto de Cálcio,** 1984, p.2-13

RELATÓRIO ALMAMET GmbH – **Dessulfuração do ferro-gusa, um estudo bibliográfico,** 2004.

RIBEIRO, D.B., THEODORO, J.C., **A influência da escória de topo na dessulfuração do gusa líquido,** XXVII Seminário sobre Fusão, Refino e Solidificação dos Aços, ABM, maio de 1996, p.299-310

RIPOSAN, I; CHISAMERA, M; STAN, S – **AFS Transactions** 2006, p. 1-10

SANDBERG, H – **Ironmaking and Steelmaking,** No. 5, 1977, p. 280-284

SAXENA, S.K., **Mechanism of Sulphur Removal in Hot Metal by Using Soda, Lime, Calcium Carbide and Magnesium Based Reagents,** Conferência

Internacional sobre Dessulfuração e Controle de Inclusões da ABM. Volta Redonda, RJ, 1997, pg 135-162.

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

SILVA, A.C. & SILVA, I. A., **Estudo Comparativo do Pré-Tratamento do Gusa Líquido em Reatores Diversos: Carro Torpedo vs Reator Kambara**, Projeto de Pesquisa Apresentado à FAPEMIG, 2002

SILVA, I. A.; **Aspectos Cinéticos da Dessulfuração do Gusa por Intermédio de Misturas Sintéticas a base de Carbonato de Cálcio e de Sódio com adições de Fluorita**, Dissertação de Mestrado, CPGM/UFMG, 1994, p.5-27

SILVA, Y, I A.; **Estudo Físico-Químico da Dessulfuração do Gusa**, Dissertação de Mestrado, CPGM/UFMG, 1976, p.27-38

TAKANO, C., **Termodinâmica de Cinética no Processo de Dessulfuração de Ferro e Aço**, Conferência Internacional sobre Dessulfuração e Controle de Inclusões da ABM. Volta Redonda, RJ, 1997, pg 1-18.

VIANA, J. F.; ARAÚJO, T. C. S; SIQUEIRA, J.L.; **Hot Metal Desulfurization Start Up With Rotating Lance at Usiminas Steel Shop#2**, IAS, 2007

VIANA, J. F.; COSTA, S. L. S; PRENAZZI, A.; LEE, D.; **Hot Metal Desulfurization by CaO-Mg Co-Injection in Usiminas Steel Shop 02**, Steelmaking Conference Proceedings, Iron And Steel Society, Chicago, Illinois, 1999, Vol 82, pg 21-24.

VOLKMANN, A. **Utilização da sodalita-nefelínica em substituição a fluorita na aciaria da Usiminas.** 33º SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS, ABM, Santos-SP, maio de 2002.

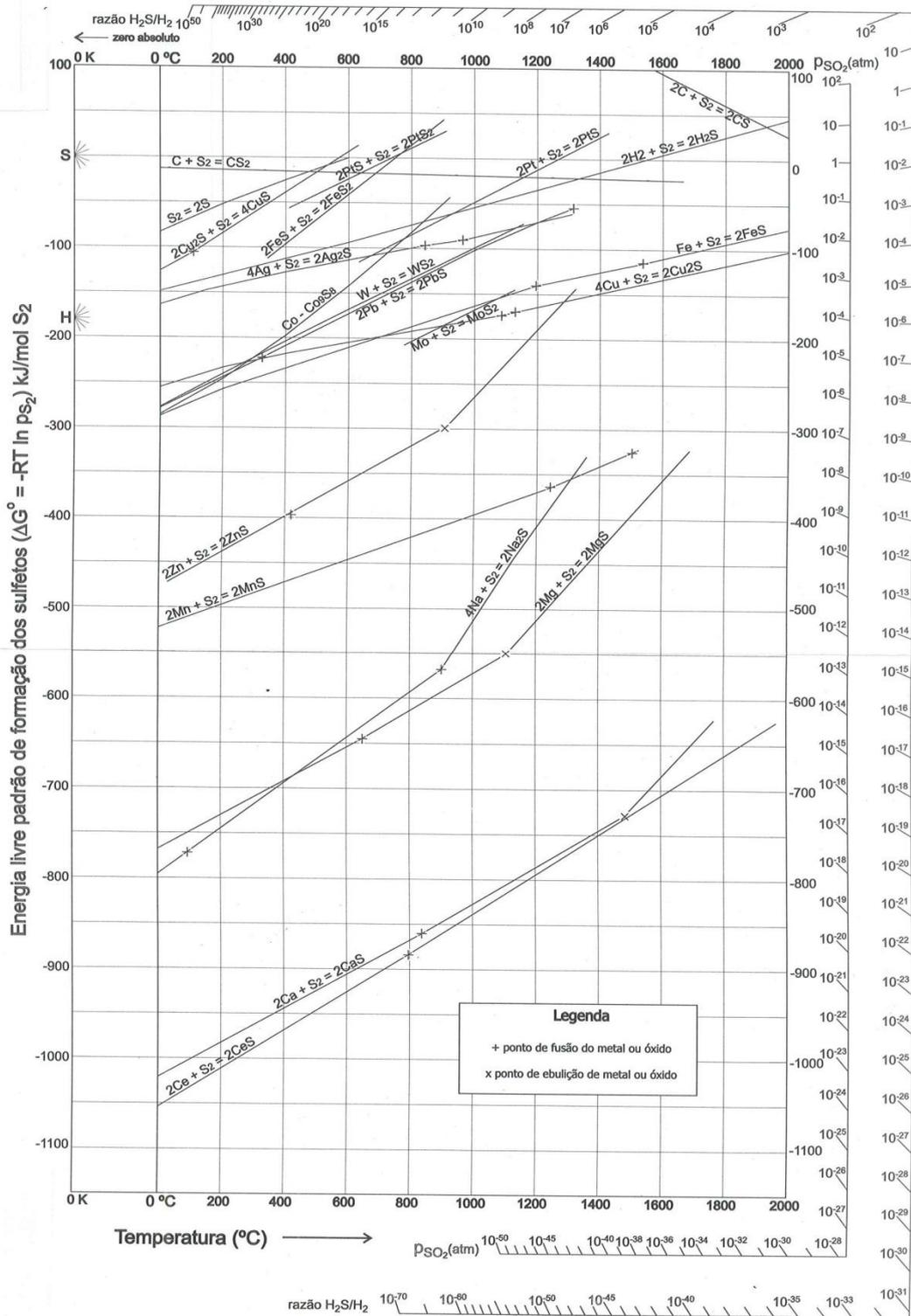
VORONOVA, N.; **Desulfurization of hot metal by Magnesium**, ISS, 1983

WEPLER K., MAEDA M., SOMMERVILLE I.D.: **The Effect of Oxygen in Hot Metal on External Desulfurization.** ISS Steel. Conf. Chicago 1984, pp. 285-290

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

ZHAO, Y.F., IRONS G.A.:I: **The role of oxygen in hot metal desulphurization with calciumcarbide.** Scaninject V vol. II, Lulea, 1989, pp. 63-81

9 ANEXOS



ANEXO 1: Gráfico de variação de energia livre padrão de formação de sulfetos metálicos em função da temperatura -Diagrama de Ellingham (ADAMIAN, 2002).



TABELA FATOR DE CORREÇÃO PARA GASES / TEMPERATURA ( °C ) X PRESSÃO (mmHg)

	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701
17,5 °C	0,9129	0,9142	0,9156	0,9170	0,9183	0,9197	0,9210	0,9224	0,9237	0,9251	0,9265	0,9278	0,9292	0,9305	0,9319
18,0 °C	0,9107	0,9120	0,9134	0,9147	0,9161	0,9174	0,9188	0,9202	0,9215	0,9229	0,9242	0,9256	0,9269	0,9283	0,9296
18,5 °C	0,9084	0,9098	0,9111	0,9125	0,9138	0,9152	0,9166	0,9179	0,9193	0,9206	0,9220	0,9233	0,9247	0,9260	0,9274
19,0 °C	0,9062	0,9075	0,9089	0,9102	0,9116	0,9130	0,9143	0,9157	0,9170	0,9184	0,9197	0,9211	0,9224	0,9238	0,9251
19,5 °C	0,9039	0,9053	0,9066	0,9080	0,9093	0,9107	0,9120	0,9134	0,9147	0,9161	0,9174	0,9188	0,9201	0,9215	0,9228
20,0 °C	0,9017	0,9030	0,9044	0,9057	0,9071	0,9084	0,9098	0,9111	0,9125	0,9138	0,9151	0,9165	0,9178	0,9192	0,9205
20,5 °C	0,8994	0,9007	0,9021	0,9034	0,9048	0,9061	0,9075	0,9088	0,9102	0,9115	0,9128	0,9242	0,9155	0,9169	0,9182
21,0 °C	0,8791	0,8985	0,8998	0,9011	0,9025	0,9038	0,9052	0,9065	0,9079	0,9092	0,9105	0,9119	0,9132	0,9146	0,9159
21,5 °C	0,8948	0,8962	0,8975	0,8988	0,9002	0,9015	0,9029	0,9042	0,9055	0,9069	0,9082	0,9096	0,9109	0,9122	0,9136
22,0 °C	0,8925	0,8938	0,8952	0,8965	0,8979	0,8992	0,9005	0,9019	0,9032	0,9045	0,9059	0,9072	0,9086	0,9099	0,9112
22,5 °C	0,8902	0,8915	0,8928	0,8942	0,8955	0,8969	0,8982	0,8995	0,9009	0,9022	0,9035	0,9049	0,9062	0,9075	0,9089
23,0 °C	0,8878	0,8892	0,8905	0,8918	0,8932	0,8945	0,8958	0,8972	0,8985	0,8998	0,9012	0,9025	0,9038	0,9052	0,9065
23,5 °C	0,8855	0,8868	0,8881	0,8895	0,8908	0,8921	0,8935	0,8948	0,8961	0,8975	0,8988	0,9001	0,9015	0,9028	0,9041
24,0 °C	0,8831	0,8844	0,8858	0,8871	0,8884	0,8898	0,8911	0,8924	0,8937	0,8951	0,8964	0,8977	0,8991	0,9004	0,9017
24,5 °C	0,8807	0,8820	0,8834	0,8847	0,8860	0,8874	0,8887	0,8900	0,8913	0,8927	0,8940	0,8953	0,8966	0,8980	0,8993
25,0 °C	0,8783	0,8796	0,8810	0,8823	0,8836	0,8849	0,8863	0,8876	0,8889	0,8902	0,8916	0,8929	0,8942	0,8955	0,8969
25,5 °C	0,8759	0,8772	0,8785	0,8799	0,8812	0,8825	0,8838	0,8852	0,8865	0,8878	0,8891	0,8904	0,8918	0,8931	0,8944
26,0 °C	0,8735	0,8748	0,8761	0,8774	0,8787	0,8801	0,8814	0,8827	0,8840	0,8853	0,8867	0,8880	0,8893	0,8906	0,8919
26,5 °C	0,8710	0,8723	0,8736	0,8750	0,8763	0,8776	0,8789	0,8802	0,8816	0,8829	0,8842	0,8855	0,8868	0,8881	0,8895
27,0 °C	0,8685	0,8699	0,8712	0,8725	0,8738	0,8751	0,8764	0,8778	0,8791	0,8804	0,8817	0,8830	0,8843	0,8856	0,8870
27,5 °C	0,8661	0,8674	0,8687	0,8700	0,8713	0,8726	0,8739	0,8752	0,8766	0,8779	0,8792	0,8805	0,8818	0,8831	0,8844
28,0 °C	0,8635	0,8649	0,8662	0,8675	0,8688	0,8701	0,8714	0,8727	0,8740	0,8753	0,8767	0,8780	0,8793	0,8806	0,8819
28,5 °C	0,8610	0,8623	0,8636	0,8650	0,8663	0,8676	0,8689	0,8702	0,8715	0,8728	0,8741	0,8754	0,8767	0,8780	0,8793
29,0 °C	0,8585	0,8598	0,8611	0,8624	0,8637	0,8650	0,8663	0,8676	0,8689	0,8702	0,8715	0,8729	0,8742	0,8755	0,8768
29,5 °C	0,8559	0,8572	0,8585	0,8598	0,8611	0,8624	0,8637	0,8650	0,8663	0,8677	0,8690	0,8703	0,8716	0,8729	0,8742
30,0 °C	0,8533	0,8546	0,8559	0,8572	0,8585	0,8598	0,8611	0,8624	0,8637	0,8650	0,8663	0,8677	0,8690	0,8703	0,8716
30,5 °C	0,8507	0,8520	0,8533	0,8546	0,8559	0,8572	0,8585	0,8598	0,8611	0,8624	0,8637	0,8650	0,8663	0,8676	0,8689
31,0 °C	0,8481	0,8494	0,8507	0,8520	0,8533	0,8546	0,8559	0,8572	0,8585	0,8598	0,8611	0,8624	0,8637	0,8650	0,8663
31,5 °C	0,8454	0,8467	0,8480	0,8493	0,8506	0,8519	0,8532	0,8545	0,8558	0,8571	0,8584	0,8597	0,8610	0,8623	0,8636
32,0 °C	0,8428	0,8441	0,8454	0,8466	0,8479	0,8492	0,8505	0,8518	0,8531	0,8544	0,8557	0,8570	0,8583	0,8596	0,8609
32,5 °C	0,8401	0,8414	0,8427	0,8439	0,8452	0,8465	0,8478	0,8491	0,8504	0,8517	0,8530	0,8543	0,8556	0,8569	0,8582
33,0 °C	0,8373	0,8386	0,8399	0,8412	0,8425	0,8438	0,8451	0,8464	0,8477	0,8490	0,8502	0,8515	0,8528	0,8541	0,8554
33,5 °C	0,8346	0,8359	0,8372	0,8385	0,8398	0,8410	0,8423	0,8436	0,8449	0,8462	0,8475	0,8488	0,8501	0,8513	0,8526
34,0 °C	0,8318	0,8331	0,8344	0,8357	0,8370	0,8383	0,8395	0,8406	0,8421	0,8434	0,8447	0,8460	0,8473	0,8485	0,8498

ANEXO 3: Tabela de fator de correção para gases para análise de CaC<sub>2</sub>.