

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

DARLAN RODRIGUES AZEVEDO

**PROCEDIMENTO OPERACIONAL VISANDO A OTIMIZAÇÃO DO
PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO EM PANEAS DE FERRO GUSA
LÍQUIDO, ATRAVÉS DO MECANISMO DE REAÇÃO DO
CARBURETO DE CÁLCIO**

VOLTA REDONDA, RJ

2019

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

**PROCEDIMENTO OPERACIONAL VISANDO A OTIMIZAÇÃO DO
PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO EM PAINÉIS DE FERRO GUSA
LÍQUIDO, ATRAVÉS DO MECANISMO DE REAÇÃO DO
CARBURETO DE CÁLCIO**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em
Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda -
UniFOA como requisito obrigatório para à obtenção do
título de Mestre em Materiais, na área de concentração
de processamento e caracterização de materiais
metálicos e linha de pesquisa em materiais metálicos

Orientador:

Prof. Dr. Alexandre Alvarenga Palmeira

VOLTA REDONDA, RJ

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

A994p Azevedo, Darlan Rodrigues

Procedimento operacional visando a otimização do processo de dessulfuração em painéis de ferro gusa líquido, através do mecanismo de reação do carbureto de cálcio. / Darlan Rodrigues Azevedo. - Volta Redonda: UniFOA, 2019. 79 p.: II

Orientador (a): Prof. Dr. Alexandre Alvarenga Palmeira

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2019

1. Materiais - dissertação. 2. Dessulfuração. 3. Carbureto de cálcio. 4. Ferro gusa. I. Palmeira, Alexandre Alvarenga. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

Palavras Chaves: Dessulfuração. Carbureto de Cálcio, Ferro Gusa.

CDD – 620.1

FOLHA DE APROVAÇÃO



FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS



DARLAN RODRIGUES AZEVEDO

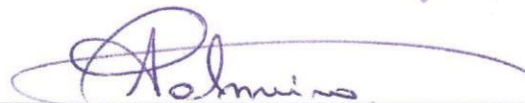
Procedimento operacional visando a otimização do processo de dessulfuração em painéis de ferro gusa líquido, através do mecanismo de reação do carbureto de cálcio

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE
"MESTRE EM MATERIAIS"

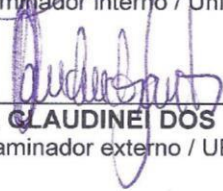
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE MESTRADO
PROFISSIONAL EM MATERIAIS


Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ALEXANDRE ALVARENGA PALMEIRA
Presidente / Orientador / UniFOA


Prof. Dr. ALEXANDRE FERNANDES HABIBE
Examinador interno / UniFOA


Prof. Dr. CLAUDINE DOS SANTOS
Examinador externo / UERJ

Agosto de 2019

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a DEUS, o Todo Poderoso que me proporcionou vida, saúde e me amparou nos momentos turbulentos.

A minha querida esposa Mariza que sempre acreditou em mim, sendo uma grande incentivadora para ir até o fim. Aos meus tesouros, Mateus e Filipe, por vencerem comigo e me presentear com cada sorriso.

Ao Engenheiro José Flávio Viana, grande profissional, companheiro de trabalho e amigo, me dando todo apoio necessário para os resultados alcançados.

Ao Prof.^o Dr. Alexandre Alvarenga Palmeira que não me deixou esmorecer em um momento crucial neste período.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela sua graça e amor para comigo, sendo minha base em todo o momento.

A minha querida esposa Mariza, pelo incentivo, por acreditar em mim, sem ela isso não seria concluído.

Meus filhos queridos que mesmo pequenos, me trás grandes inspirações e incentivos. Aos meus pais que contribuíram com orações, palavras de carinho, socorro ficando com os meninos e apoiando a Mariza.

Aos meus sogros, que mesmo longe acreditaram e intercederam pela minha caminhada.

A minha irmã e minhas cunhadas que me ouviram sempre que eu precisei.

Ao Engenheiro José Flávio Viana, com quem tenho aprendido desde o primeiro dia que começamos a trabalhar juntos, o qual sempre foi um referencial de profissionalismo e inspiração.

Agradeço a Tecnosulfur S/A por todo apoio dado a este projeto, a oportunidade de crescimento junto a empresa. A Igreja do Senhor pelas orações. Aos amigos e professores que conheci no Curso.

Ao Prof. Dr. Alexandre Palmeira, que foi além de um orientador, fazendo por mim o que um verdadeiro irmão em Cristo faz um pelos outros. Muito obrigado!

AZEVEDO, D. R. PROCEDIMENTO OPERACIONAL VISANDO A OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO EM PAINÉIS DE FERRO GUSA LÍQUIDO, ATRAVÉ DO MECANISMO DE REAÇÃO DO CARBURETO DE CÁLCIO. 2019.
Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda, 2019.

RESUMO

O presente trabalho visa aperfeiçoar o processo de redução de enxofre em painéis de ferro gusa líquido. Com o estudo do mecanismo de dessulfuração, utilizando o agente dessulfurante à base de carbureto de cálcio, que fará a reação com o enxofre presente no ferro gusa. Aplicando os resultados obtidos através do MEV/EDS, onde foi possível confirmar este mecanismo. Aprimorando os conceitos e resultados presentes na literatura, quanto a eficiência do processo de dessulfuração em painéis, utilizando lança refratária para imersão profunda dos agentes dessulfurantes. Pode-se concluir a importância da utilização de uma Taxa de Injeção variável, onde aliou-se a eficiência com um menor custo operacional com a redução do consumo específico do agente dessulfurante. O resultado obtido através deste estudo pode ser aplicado de forma prática no processo operacional, através de um procedimento de dessulfuração de gusa, que proporciona melhores condições operacionais e econômicas, alcançando resultados que poderão ser estendidos a outras unidades de dessulfuração existentes nas diversas usinas pelo mundo. Certamente oferecerá ganhos econômicos na indústria siderúrgica.

Palavras chave: dessulfuração, carbureto de cálcio e ferro gusa.

AZEVEDO, D.R. OPERATING PROCEDURE FOR THE OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF DESULFURATION IN LIQUID IRON PELLETS, THROUGH THE REACTION MECHANISM OF CALCIUM CARBIDE. 2019. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda, 2019.

ABSTRACT

The present work aims to improve the sulfur reduction process in liquid pig iron pans. With the study of the desulphurization mechanism, using the calcium carbide desulphurizing agent, which will react with the sulfur present in the pig iron. Applying the results obtained through the MEV / EDS, where it was possible to confirm this mechanism. Improving the concepts and results present in the literature, regarding the efficiency of the desulphurization process in pans, using refractory lance for deep immersion of desulphurizing agents. It can be concluded the importance of using a variable Injection Rate, which combined efficiency with a lower operating cost with the reduction of the specific consumption of the desulphurizing agent. The result obtained through this study can be practically applied in the operational process through a pig desulphurization procedure, which provides better operational and economic conditions, reaching results that can be extended to other desulphurization units existing in the various plants around the world. . It will certainly offer economic gains in the steel industry.

Keywords: desulfurization, calcium carbide, sulfur and hot metal.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVO	15
3. JUSTIFICATIVA	16
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4.1. ENXOFRE NO AÇO	20
4.2. BASES PARA A DESSULFURAÇÃO DO FERRO GUSA.....	21
4.3. EQUILÍBRIOS DE REAÇÃO	22
4.4. PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO DO FERRO GUSA.....	25
4.4.1. Processo KR (Reator Kanbara)	28
4.4.2. Custos de dessulfuração	31
4.5. REAÇÕES DO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO.....	31
4.6. AGENTES DESSULFURANTES	33
4.7. CARBURETO DE CÁLCIO	36
5. MATERIAIS E MÉTODOS	40
5.1. SOFTWARE FACTSAGE	46
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
7. CONCLUSÃO	62
8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	64
ANEXO – Relatório de Microscopia Eletrônica de Varredura	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Requisitos de teores de enxofre dos aços e resistência ao choque.	17
Figura 2: Curso de enxofre em processamento de aço para diferentes qualidades de aço.	21
Figura 3: Diagrama de equilíbrio Fe-S (1 atm).	23
Figura 4: Diagrama de equilíbrio Fe-S (1 atm) – Expansão da região com baixo teor de enxofre.	24
Figura 5: As reações mais importantes do processo de dessulfuração de gusa.....	25
Figura 6: Geometria do carro torpedo.	27
Figura 7: Representação do processo de dessulfuração em painéis por lança refratária	28
Figura 8: Esquema em 3D da nova tecnologia Simetal HM KR Dessul	29
Figura 9: Comparação de custos operacionais entre o sistema KR e Co-injeção.	30
Figura 10: Representação do esquema do reator KR.	30
Figura 11: Estrutura do custo de operação do processo de dessulfuração.	31
Figura 12: Fase de escória em torno de uma gotícula de metal.	32
Figura 13: Mecanismo proposto para a dessulfuração por Mg.	35
Figura 14: Equação de eficiência de reação do CaC_2	37
Figura 15: Efeito da proporção de carbureto de cálcio na mistura de agente dessulfurante sobre a eficiência de dessulfuração	39
Figura 16: Fluxograma da Metodologia Utilizada..	41
Figura 17: Bojo cerâmico e lança refratária de retirada de amostra.	42
Figura 18: Molde preparado com carbureto de cálcio para vazamento do metal líquido.	43
Figura 19: Vazamento do ferro gusa líquido no molde.	44
Figura 20: Amostra gerada para análise.	45
Figura 21: Região 01 – Ampliação 550X – Voltagem: 20 kV e Região 02 – Ampliação 850X – Voltagem: 20 kV 7	46
Figura 22: Elementos encontrados na varredura – Região 01.	47
Figura 23: Elementos encontrados na varredura – Região 02.	48

Figura 24: Concentração de cálcio – Região 01.	48
Figura 25: Concentração de enxofre – Região 01.	49
Figura 26: Concentração de carbono – Região 01.	49
Figura 27: Concentração de cálcio – Região 02.	50
Figura 28: Concentração de enxofre – Região 02.	50
Figura 29: Concentração de carbono – Região 02.	51
Figura 30: Redução da Taxa de Injeção em uma Dessulfuração em Painelas	53
Figura 31: Consumo Específico do Agente Dessulfurante em uma Dessulfuração em Painelas	53
Figura 32: Aparelho analisador de enxofre LECO CS230.	55
Figura 33: Redução do enxofre x tempo de tratamento – Vazão constante.	56
Figura 34: Redução do enxofre x tempo de tratamento – Vazão variável.....	58
Figura 35: Custo do processo aplicando o procedimento operacional (\$/ton).	60
Figura 36: Auto Tabela de Dessulfuração.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições favoráveis para as etapas de pré-tratamento independente de gusa líquido.....	18
Tabela 2: Composição Química (% elementos) – Região 01.	47
Tabela 3: Composição Química (% elementos) – Região 02.	47
Tabela 4: Composição do metal líquido a 1350°C – simulação – FactSage.	51
Tabela 5: Escória sólida formada – simulação – FactSage 7.1.	52
Tabela 6: Resultados – Teste 1.	56
Tabela 7: Resultados – Teste 2.	57
Tabela 8: Eficiência do processo nos Testes de taxa de injeção.	58
Tabela 9: Redução da quantidade de agente dessulfurante.	59
Tabela 10: Custo do processo aplicando o procedimento operacional (\$/ton).	59
Tabela 11: Taxa de Injeção em função da quantidade de agente dessulfurante.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABM – Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração.

AIO – Óxido de Alumínio BF –

Blast Furnace - Alto forno.

BOF – Basic Oxygen Furnace.

C – Carbono

Ca – Cálcio

CaC₂ – Carbureto de Cálcio

CaCO – Carbonato de Cálcio

CaO – Óxido de Cálcio (Cal)

CaS – Sulfeto de Cálcio

EDS – Sistema de Energia Dispersiva

GNL – Gás Natural Liquefeito

HIC – Trinca induzida por hidrogênio

K – Constante Cinética de Eficiência KR

– Reator Kanbara.

LC – Baixo Carbono

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

Mg – Magnésio

MPT – Metalurgia, Processos e Tratamentos.

NaCO₃ – Soda

O – Oxigênio

Q – Vazão de Agente

S – Enxofre

Sf – Enxofre Final

SGQ – Sistema de Gestão da Qualidade

Si – Enxofre Inicial t – Tempo de

Dessulfuração ULC – Ultra Baixo

Carbono

ULS – Ultra Baixo Enxofre

1. INTRODUÇÃO

A estruturação desta dissertação visa concluir os objetivos do curso de Mestrado Profissional em Materiais, no UniFoa.

Como condução visamos as melhores práticas de dessulfuração em painéis, utilizando amostragens do ferro gusa líquido *in loco*, no decorrer das etapas, através de uma lança refratária preparada para colhimento destas amostras e de um método de amostragem manual desenvolvido para atender este estudo.

Assim o objetivo principal foi, através deste trabalho, desenvolver procedimento que possibilite formular manual de dessulfuração de ferro gusa líquido que, traga ganhos de tempo ao processo.

Como objetivos específicos, podemos citar:

- (i) Melhorar a eficiência do processo, buscando reduzir o tempo de tratamento e obter ganhos produtivos para a aciaria;
- (ii) Verificar possíveis ganhos econômicos e ambientais, com a quantificação de insumos;
- (iii) Entender o mecanismo de reação do carbureto de cálcio, no processo de dessulfuração por injeção profunda, na panela de ferro gusa líquido, para melhorar o fluxo operacional, levando o aumento da eficiência para que possa ser trabalhado a parte metalúrgica e se ter maior assertividade dos resultados, com aplicação vemos a possibilidade de estender os conceitos apurados em outras unidades de dessulfuração por lança refratária de imersão profunda.

Após realizados estudo técnico, com base nos registros relacionados ao tratamento do gusa líquido, procurou-se dar ênfase ao método de injeção profunda por lança refratária, onde analisou-se a possibilidade de coleta de amostras. Com tais informações foi possível desenvolver a curva de limitação máxima de enxofre do gusa, antes do refino na aciaria. Tal atividade visa reduzir, além do tempo de processamento, os custos relacionados ao consumo específico de agente dessulfurante.

A primeira etapa foi focada em estudar e analisar os conhecimentos adquiridos ao longo do Mestrado em Engenharia de Materiais no UNIFOA, em especial na área de metalurgia, fazendo ligações entre os temas abordados na dissertação.

Em uma segunda parte, foi desenvolvido, junto ao fornecedor uma lança refratária, que possibilita retirar amostras de imediato à reação do agente dessulfurante com o metal líquido, em três profundidades, afim de se verificar os resultados dos mecanismos de reação do carbureto de cálcio no processo. Esse desenvolvimento não houve sucesso, sendo necessário partir para um experimento em laboratório, onde possibilitou confirmar o mecanismo de reação do carbureto de cálcio no processo de dessulfuração.

Em uma terceira parte, desenvolveu-se uma amostra em escala laboratorial, onde, utilizando toda a infraestrutura do Laboratório de Ensaios e Análises em Materiais – LAMAT, do SENAI em Itaúna – MG, realizou-se o mapeamento químico em regiões desta referida amostra, conforme o acompanhamento feito. Tendo assim, imagens, análises químicas semiquantitativas por espectrometria por dispersão de energia (EDS). Também utilizou o software FactSage 7.1 como simulador do processo para verificar quando a desoxidação do processo.

A quarta e última etapa, foi a aplicação dos conceitos e resultados da pesquisa, de forma prática no processo, através da metodologia de padronização na operação.

2. OBJETIVO

Como objetivo principal deste trabalho, iremos verificar o mecanismo de dessulfuração de ferro gusa líquido, com agente dessulfurante a base de carbureto de cálcio, associado ao estudo das curvas de redução de enxofre, através das Taxas de Injeção, visando ganhos no processo realizado em panelas.

3. JUSTIFICATIVA

Utilizando conhecimentos técnicos, e aplicando ao processo atual de dessulfuração de gusa em panelas, observou a possibilidade de melhorar a eficiência do processo, bem como trazer ganhos econômicos para aplicação na área de dessulfuração de ferro gusa com lança refratária por imersão profunda na panela. Assim, será oferecido um procedimento operacional que buscou contribuir para otimizar metalurgicamente e economicamente, obter ganhos produtivos à aciaria com o ferro gusa contendo a composição de enxofre necessária para atendimento aos aços desejados.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O excesso de enxofre no aço é indesejável pois, ele prejudica propriedades mecânicas no mesmo como: ductilidade, tenacidade, conformabilidade, soldabilidade e resistência a corrosão. Quanto à usinabilidade, a presença do enxofre, em teores adequados torna-se útil. (MPT EDIÇÃO BRASILEIRA, 2016). O ferro gusa líquido, matéria prima do aço, possui teores de enxofre com valores que, praticamente não atendem à demanda atual dos aços, pois há uma restrição cada vez maior da especificação máxima do teor. Hoje teores acima 0,015% não são desejados e, há aços que demanda teores na faixa de 0,001% a 0,003%, os chamados aços especiais. (MPT EDIÇÃO BRASILEIRA, 2016).

Podemos observar na figura 01 abaixo, o histórico de mudanças dos teores de enxofre dos aços, em uma correlação com a resistência ao choque, nos últimos 50 anos:

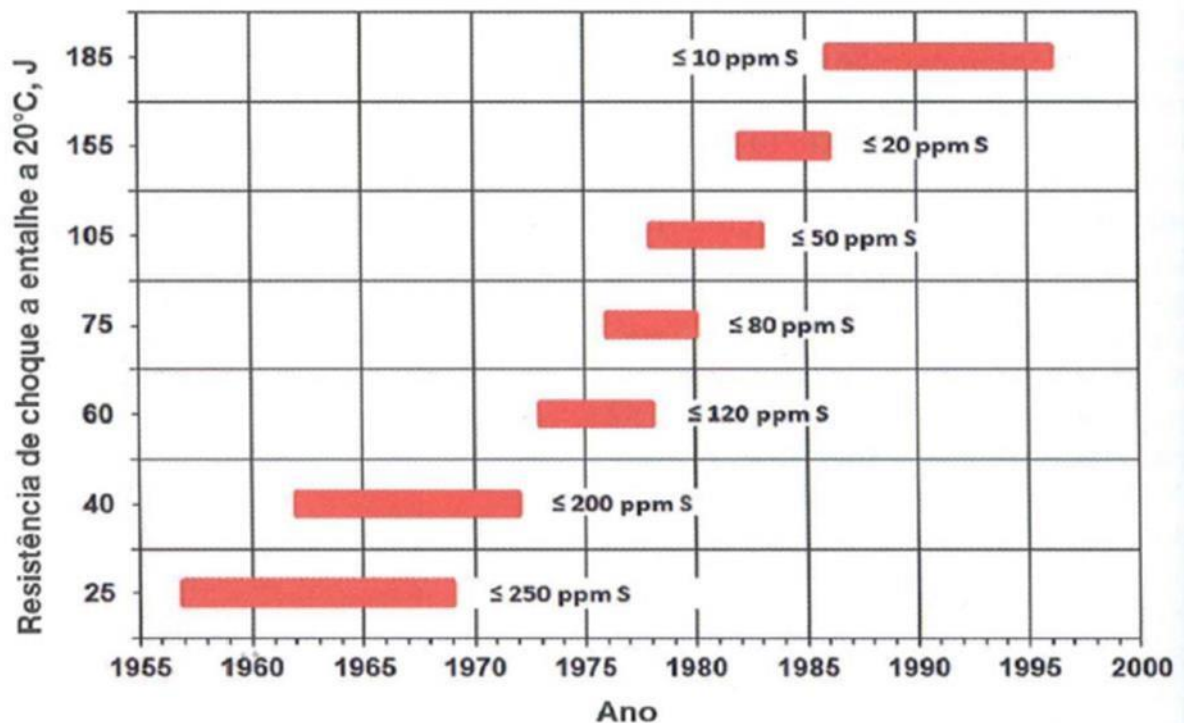


Figura 1: Requisitos de teores de enxofre dos aços e resistência ao choque.

Fonte: Viana et al. (2014).

De uma maneira geral, o enxofre no ferro gusa líquido tem origem no redutor utilizado nos altos fornos: coque, carvão e óleo. O alto forno (BF – Blast Furnace) é uma unidade, de certa forma, eficiente em remoção de enxofre, possuindo uma boa capacidade de dessulfuração, onde costumeiramente próximo de 85% do enxofre

presente é removido e cerca 15% permanece no gusa líquido. Esse teor remanescente, em torno de 15%, é elevado para atender os requisitos das especificações dos aços na atualidade. Sendo assim, faz-se necessário o pré-tratamento do ferro gusa, para adequação do teor de enxofre, processo de dessulfuração, antes do mesmo ser carregado no equipamento de refino primário, chamado de conversor à oxigênio (BOF – Basic Oxygen Furnace) (MPT EDIÇÃO BRASILEIRA, 2016).

O pré-tratamento do ferro gusa, em uma escala ampla industrial, teve seu início no Japão, em 1982, nas usinas de Kashima (Sumitomo), Fukuyama (NKK) e Kimitsu (NSC), onde procurou-se fabricar, em escala industrial, aços com baixos teores de fósforo e enxofre. (SILVA, 2012).

Nesse desenvolvimento do processo de pré-tratamento do ferro gusa, trabalhou-se no canal de vazamento de gusa do alto forno, na panela de transferência, também conhecida com panela pelicano, e no carro torpedo, com objetivo principal de realizar o processo de dessulfuração e, após o tratamento do processo de dessiliciação (remoção de silício) e também o tratamento de desfosforação (remoção de fósforo). (SILVA, 2012). A Tabela 01 mostra as condições favoráveis para cada processo de pre-tratamento do ferro gusa.

Tabela 1: Condições favoráveis para as etapas de pré-tratamento independente de gusa líquido.

Figura	Dessulfuração	Dessiliciação	Desfosforação
Condição do Processo	Redutora	Oxidante	Oxidante
Atividade de Oxigênio	Baixa	Alta	Alta
Temperatura do gusa líquido	Alta	Alta	Baixa
Basicidade de escória (relação CaO/SiO ₂ ratio)	Alta	Alta	Alta
Silício do gusa líquido	Alto	-	Baixo (<0,15%)
Carbono do gusa líquido	Alto	-	-
Poder de mistura gusa/escória	Alto	Alto	Alto

Fonte: Adaptada de MPT Edição Brasileira (2016).

Atualmente, focando somente no processo de dessulfuração de ferro gusa líquido, verifica-se a necessidade de realizar este processo fora do alto forno e antes

do conversor (BOF). Assim, conforme, podemos realizar através dos seguintes métodos:

- a) Injeção de agentes dessulfurantes nos carros torpedos;
- b) Injeção de agentes dessulfurantes em panelas de ferro gusa líquido.
Conforme citado acima, panelas de transferência ou panelas pelicano;
- c) Adição de agente dessulfurante em panelas de ferro gusa, usando um sistema para agitação com impeller KR;
- d) Dessulfuração em panelas de aço (MPT EDIÇÃO BRASILEIRA, 2016).

Há uma atenção toda especial quanto ao processo e local para se realizar a remoção do enxofre, pois isso demanda custos operacionais que devem ser considerados para se obter um melhor relação "custo x benefício".

Para se remover 1 kg de enxofre indesejável, em determinada quantidade de gusa, nos variados meios possíveis (MPT EDIÇÃO BRASILEIRA, 2016):

- a) 27 US\$, se realizado no alto forno;
- b) 10,5 US\$, por tratamento do gusa líquido em panela;
- c) 177 US\$, se realizado no conversor a oxigênio (BOF);
- d) 64 US\$, se realizado na panela de aço.

Verificando essa variação de custo, observa-se que a forma mais viável economicamente evidencia-se no método realizado em panelas de gusa, sendo essa etapa realizada após o alto forno, e antes de abastecer o conversor a oxigênio. (MPT EDIÇÃO BRASILEIRA, 2016).

Assim, o conversor já receberá a matéria prima do aço, o ferro gusa, com o teor de enxofre adequado para o aço a ser produzir. (MPT EDIÇÃO BRASILEIRA, 2016).

Foi observado que, nas últimas duas décadas, o processo de pré-tratamento de gusa tem sido de suma importância na produção dos aços pois há uma melhoria elevada na qualidade final dos aços e se um custo mais reduzido. (MPT EDIÇÃO BRASILEIRA, 2016).

Destaca-se que as operações de pré-tratamento do ferro gusa, antes do seu carregamento no conversor a oxigênio, de uma maneira sumária, objetiva reduzir o volume de escória nos conversores, minimizando os riscos de projeções; reduzindo a

perda metálica na escória; estabilizando a temperatura de refino e a composição química do banho; e permitindo a conservação dos elementos de ligas. (SILVA, 2012).

4.1. ENXOFRE NO AÇO

O enxofre é considerado um elemento problemático que prejudica as propriedades mecânicas do aço. Desta forma, o enxofre é especificado para quase todos os tipos de aço. Este constituinte, apresenta-se os aços comuns: como vergalhões, perfis e fio-máquina, com especificação menor que 0,025%, normalmente. Já nos aços LC (baixo carbono). ULC (ultra baixo carbono), de forno elétrico, chapa de estanho, grande gama dos aços longos, apresentam faixa de enxofre entre 0,005% a 0,010% ou até um teores menores. Continua a colocar que há aços chamados de ULS (ultra baixo enxofre) com teores muito exigentes, 0,001% ou até valores menores pois estes aços, possuem necessidade de alta demanda de qualidade para resistir a HIC (trinca induzida por hidrogênio) e aços de alta resistência para atendero mercado de chapas blindadas ou chapas para tanques de GNL (gás natural liquefeito). (KUTTNER NEWS, 2014).

Em resumo, verifica-se, que cada tipo de aço possui seu teor de enxofre específico e há então a necessidade da realização de tratamentos especiais conforme suas especificações e aplicações. (KUTTNER NEWS, 2014).

O objetivo principal é que aço líquido no cliente final, no caso o lingotamento contínuo, possa estar com o teor de enxofre adequado para suas aplicação após solidificação, através, como exemplificado na figura 02. (KUTTNER NEWS, 2014).

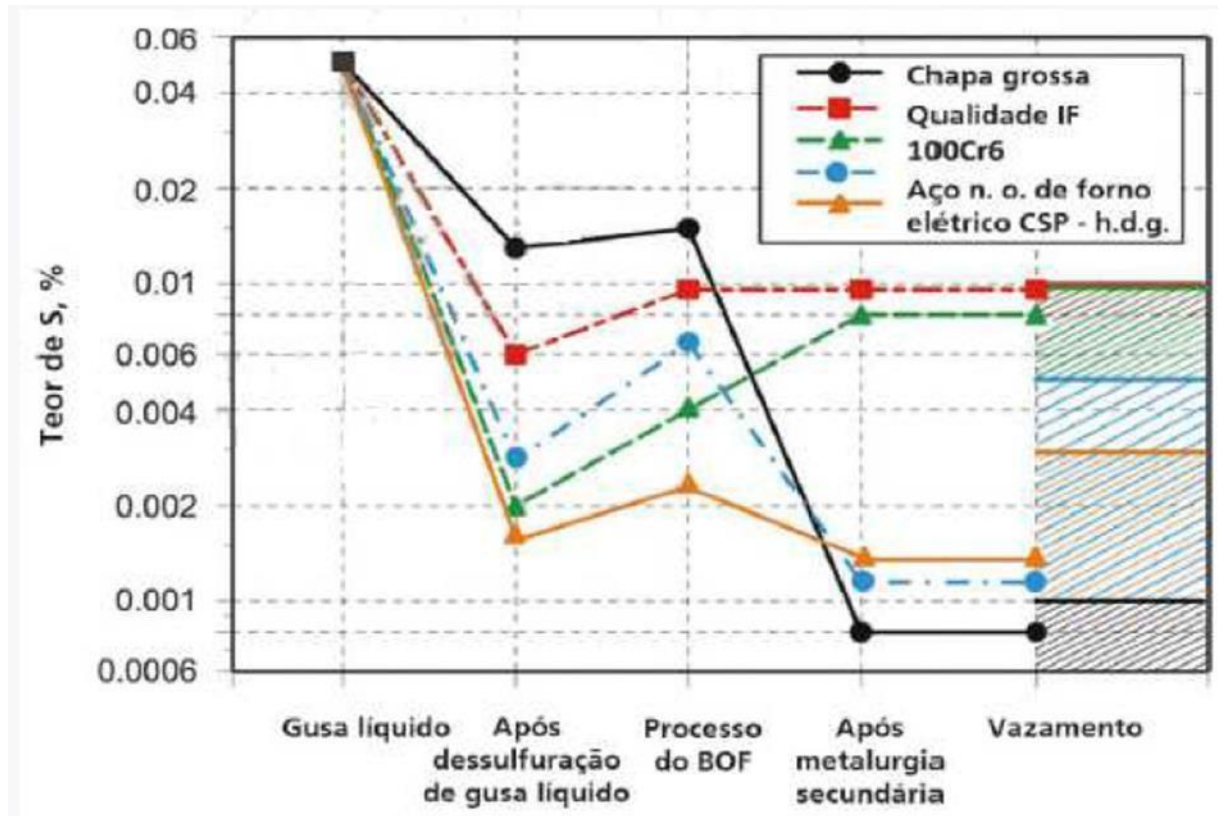


Figura 2: Curso de enxofre em processamento de aço para diferentes qualidades de aço.

Fonte: Kuttnes News (2014).

4.2. BASES PARA A DESSULFURAÇÃO DO FERRO GUSA

A retirada do enxofre do ferro gusa, o processo de dessulfuração, é uma reação química de redução, assim, ela não ocorre de forma limitada a uma parte oxidante. Neste contexto, é necessário uma etapa paralela de trabalho, para a dessulfuração se promover em um ambiente redutor. Neste ambiente redutor, há uma modificação do enxofre diluído no banho metálico para a valência em S^{2-} .

Conforme citado, para termos uma dessulfuração com um bom rendimento, é necessário duas condições:

- 1) Um meio de redução efetivo;
- 2) Um elemento formado por sulfeto está disponível (FREIBMUTH, 2004).

Em agentes dessulfurantes que se emprega cal / calcário ou escórias básicas, verificamos que estes são os fornecedores de elétrons. O oxigênio presente, liberado e ficando dissolvido no banho metálico, será um elemento que evitará a continuidade da dessulfuração. Assim, é exigido que o agente dessulfurante contenha elementos que reduza o oxigênio (silício, alumínio ou carbono).

Para se obter uma boa taxa de dessulfuração, é necessário fazer as condições abaixo:

- a) Diminuir a atividade do oxigênio no metal;
- b) Diminuir a atividade do enxofre na escória;
- c) Aumentar a atividade do enxofre no metal;
- d) Aumenta a atividade do oxigênio na escória;

Com estas condições citadas acima, não apenas no ferro gusa, mas, também no aço, poderá ser feito o processo de dessulfuração, buscando estas condições na metalurgia secundária - etapa subsequente do processo de fabricação do aço, após o sopro nos conversores. (KITAMURA, 2014).

No banho metálico, o enxofre apresenta dissolvido na forma de FeS. Para que se consiga um efetivo processo de dessulfuração, deve ser introduzido um agente dessulfurante capaz de formar sulfitos indestrutíveis na fusão do ferro.



Dentro do processo metalúrgico, objetiva-se um ajuste, mais completo possível, de todas as reações de equilíbrio relevantes para o processo de dessulfuração, dentro das condições citadas. Assim, ao final, de todas as transformações possíveis, para que haja o equilíbrio, a entalpia livre das reações é fundamental.

Observamos na figura 03, todos os potenciais de dessulfuração de muitos metais, conforme F.D. Richardson (FREIBMUTH, 2004).

As entalpias livres, formam G é descrita através dos elementos sujeitos a temperatura, conforme fórmula abaixo:

$$AG = -RT \ln p = \Delta H - T\Delta S [G] \quad (2)$$

4.3. EQUILÍBRIOS DE REAÇÃO

O enxofre sendo uma impureza para o aço, tem pouca solubilidade no ferro sólido e elevada solubilidade no ferro líquido, podemos ver abaixo, na figura 03.

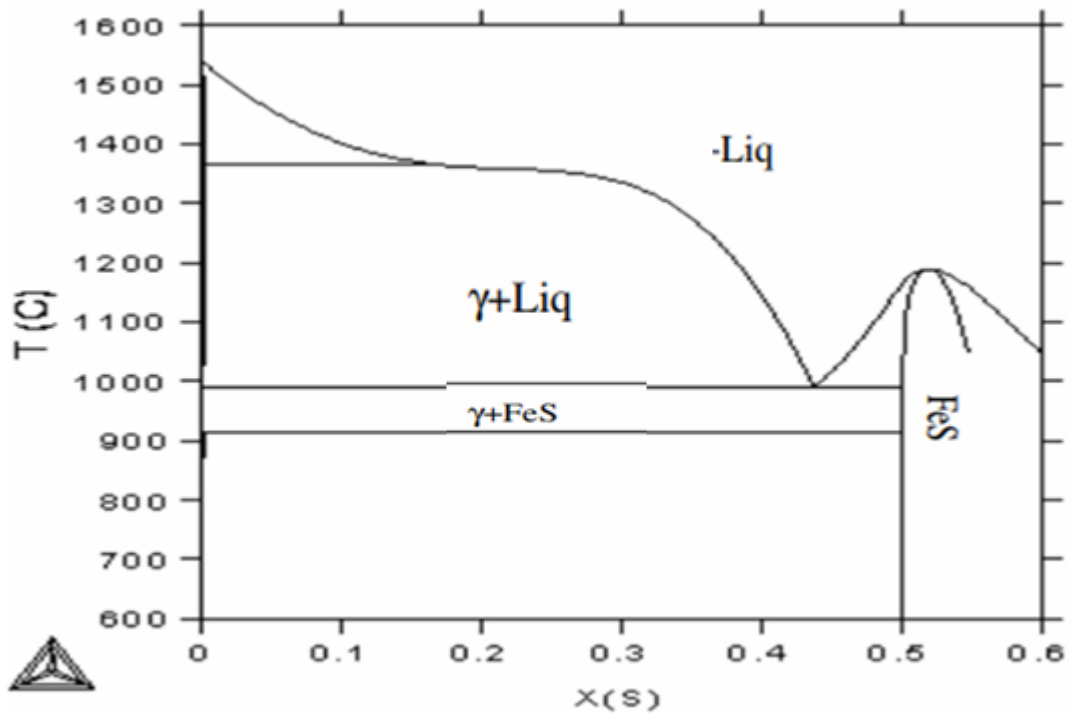


Figura 3: Diagrama de equilíbrio Fe-S (1 atm).
Fonte: Costa e Silva (1998).

Assim sendo, para se garantir que não haverá líquido de baixo ponto de fusão, conforme o diagrama de equilíbrio de fases abaixo, faz-se necessário o processo de dessulfuração, para manter o enxofre baixo.

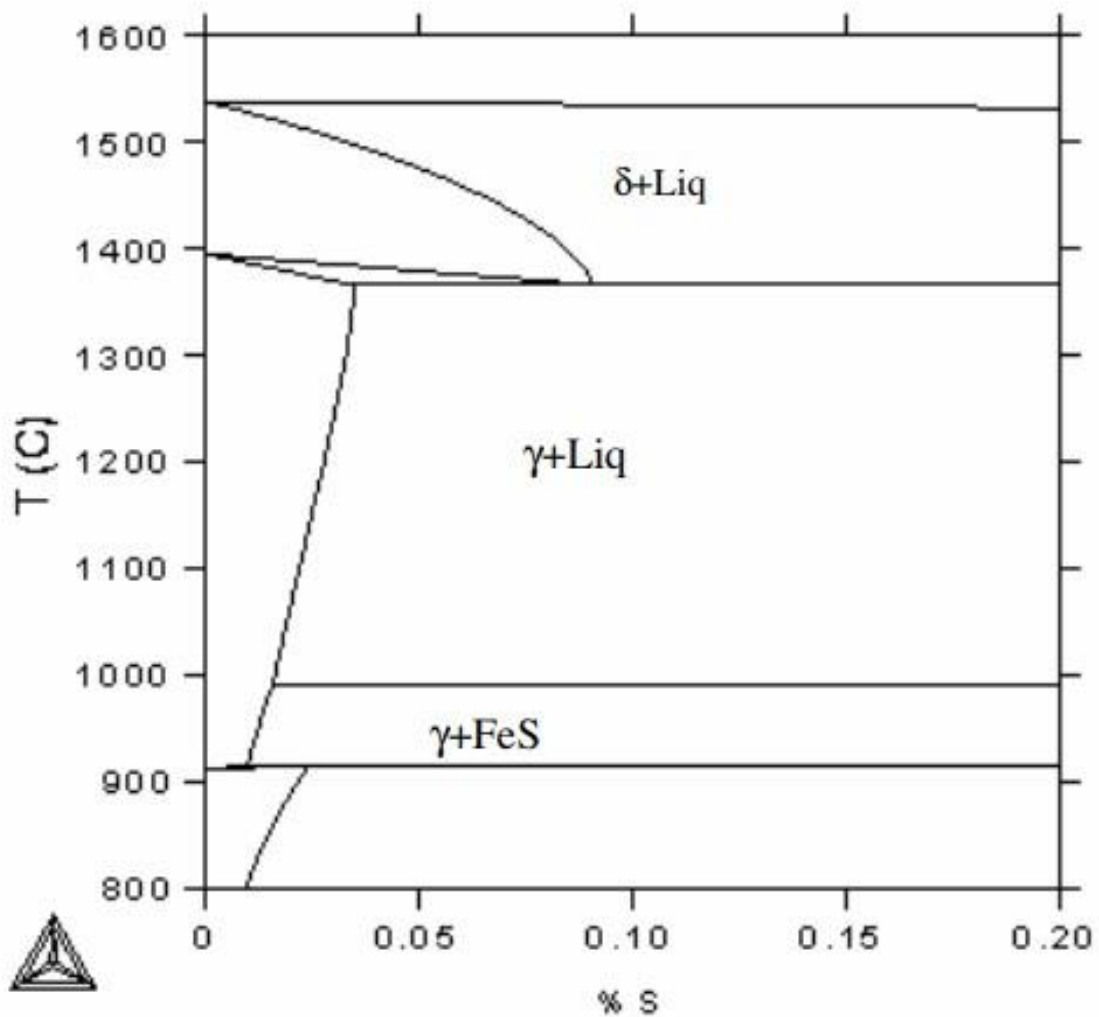


Figura 4: Diagrama de equilíbrio Fe-S (1 atm) – Expansão da região com baixo teor de enxofre.

Fonte: Costa e Silva (1998).

A reação de dessulfuração deve ser representada conforme abaixo, para que haja equilíbrio à dessulfuração do ferro gusa:



Assim, temos a seguir, na figura 06, as principais reações mais importantes:

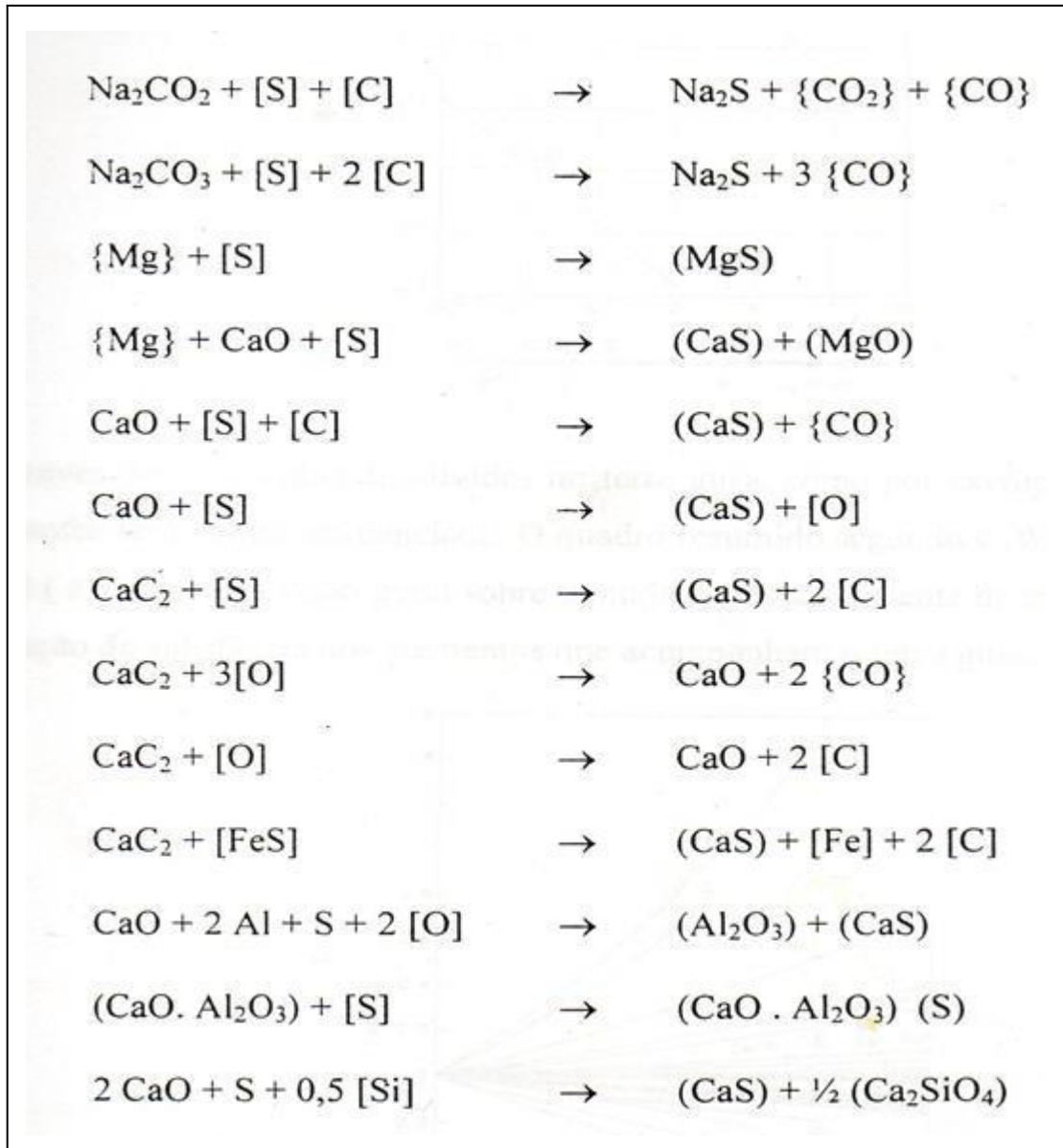


Figura 5: As reações mais importantes do processo de dessulfuração de gusa.

Fonte: Freißmuth (2004).

4.4. PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO DO FERRO GUSA

No processo de dessulfuração de gusa há utilização de materiais, os ditos agentes dessulfurantes, onde se destacam, aqueles que possuem cálcio em suas composições: a cal (óxido de cálcio) e carbureto de cálcio. Em várias unidades de dessulfuração, nas usinas siderúrgicas, observa-se a utilização também do magnésio, mas seu papel no processo é de desoxidação, permitindo assim, uma maior eficiência de dessulfuração da cal ou carbureto (FREIBMUTH, 2004).

Para a injeção destes agentes dessulfurantes, vemos que algumas tecnologias aplicadas irão permitir uma eficiência no processo de redução do enxofre. (FREIBMUTH, 2004).

Uma opção dessulfurar o gusa líquido é o de injeção profunda dos agentes dessulfurantes na panela, ou nos carros torpedos a lança refratária é imersa e, por eles serão injetados, em alta velocidade, utilizando um gás de arraste, que normalmente é o nitrogênio, em mono, co, ou multi-injetor. (MPT EDIÇÃO BRASILEIRA, 2016).

Para uma boa eficiência no processo, há a necessidade de uma interação entre agente dessulfurante, metal e escória. Para obter esse resultado é necessária a mistura de gás/sólido, que será injetada no fundo do banho. A posição da lança, no interior da panela é fundamental, pois irá implicar no máximo de contato das partículas com o banho e visa também diminuir áreas em que o agente dessulfurante possa não alcançar. Estas áreas são chamadas de zonas mortas. (MPT EDIÇÃO BRASILEIRA, 2016).

Esse processo de injeção profunda por lança refratária é muito mais eficiente quando realizado nas panelas de transferências (ou 'panelas pelicano') quando comparado com o mesmo processo sendo feito nos carros torpedos. A geometria do carro torpedo é desfavorável para o processo pois, nas extremidades do mesmo há dificuldade de atingir o local utilizando a injeção profunda. Dessa forma, obtém-se o teor de enxofre desejado na região em que o processo alcançou e, após a movimentação do carro torpedo e a homogeneização do ferro gusa líquido presente, a região não dessulfurada (zona morta) irá promover um *pick-up* de enxofre, ou seja, no local de transferência do ferro gusa para a panela pelicando, onde o teor do enxofre poderá ser mais alto, onde o processo de fabricação do aço seria prejudicado. (MPT EDIÇÃO BRASILEIRA, 2016).

Pode-se observar na figura 06, a geometria de um carro torpedo utilizado como o reator do processo de dessulfuração de gusa em algumas usinas integradas.

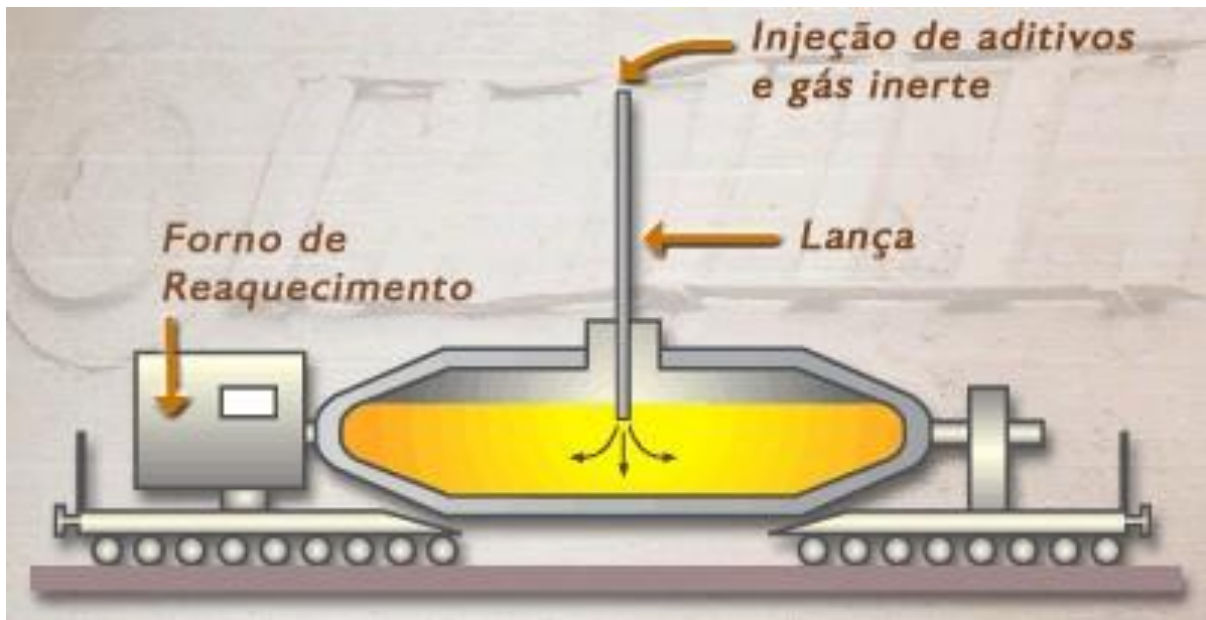


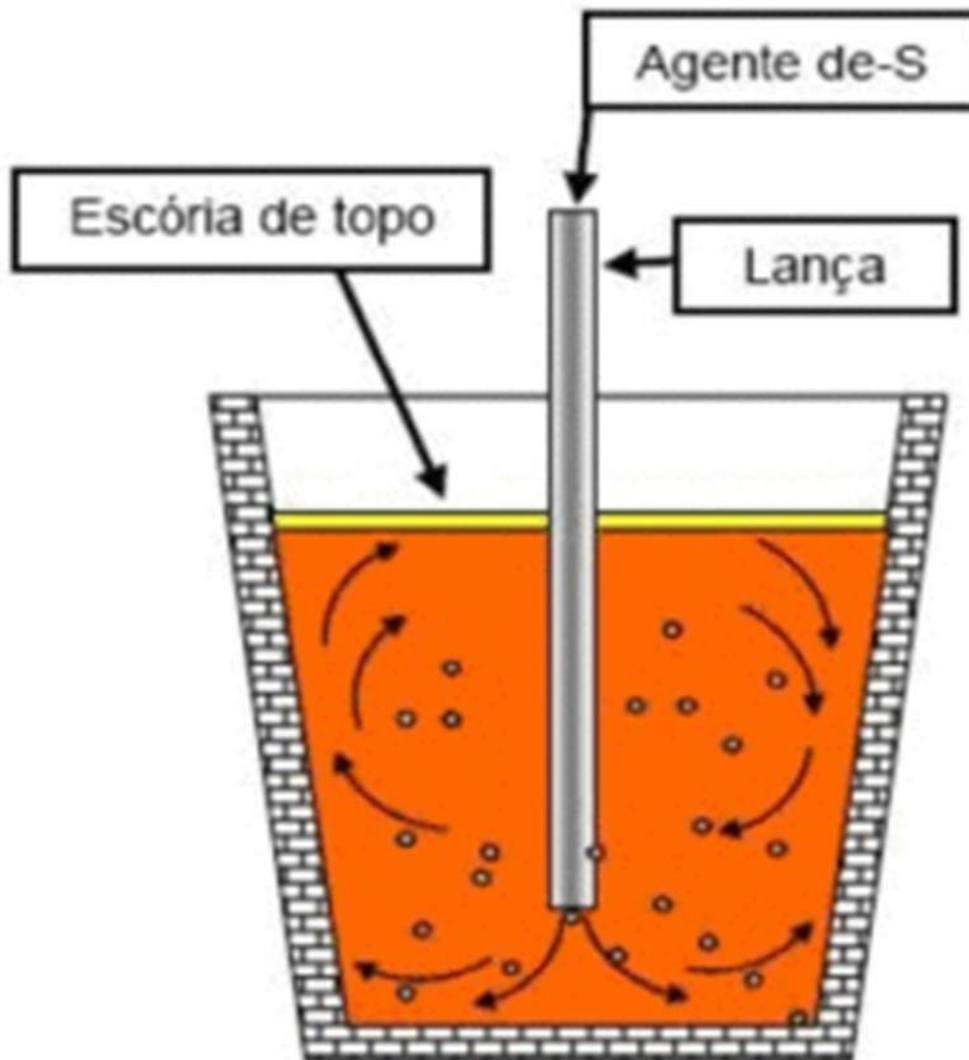
Figura 6: Geometria do carro torpedo.

Fonte: Aguiar (2011).

Para minimizar essa situação, podem-se considerar alguns fatores que garantam uma melhoria na eficiência do processo: desenvolve-se agentes dessulfurantes com capacidade de promover agitação, injeção com parâmetros de pressões mais altas e acréscimo do tempo de residência do agente dessulfurante no interior do carro torpedo. (MPT EDIÇÃO BRASILEIRA, 2016).

Utilizando vazões mais baixas, durante a injeção e também trabalhando com um consumo específico de agente dessulfurante mais alto, se comparado ao processo quando este ocorrer na panela de ferro gusa, esse consumo específico, kg de agente dessulfurante/tonelada de gusa tratado, tende a ser de 15% a 25% superior no carro torpedo se comprado a panela de ferro gusa. (MPT EDIÇÃO BRASILEIRA, 2016).

A figura 07, mostra a geometria de uma panela de ferro gusa e a disposição do agente dessulfurante, quanto ao comportamento na injeção. Observa-se a maior eficiência citada em relação ao processo quando este acontece em carros torpedos.



Injeção na panela

Figura 7: Representação do processo de dessulfuração em panelas por lança refratária

Fonte: Silva (2012).

4.4.1. Processo KR (Reator Kanbara)

O processo "KR" (Reator Kanbara), consiste em outra opção de dessulfuração em panelas. Este sistema é realizado através de um agitador mecânico, chamado de *Impeler*. Este *Impeler* consiste em uma pá refratária imergente no metal e promove a cinética do mesmo, fazendo uma boa agitação nos componentes do banho. Pode utilizar com agente dessulfurante, uma cal grossa que é mais barata e alimenta o sistema por alimentador vibratório. (MPT EDIÇÃO BRASILEIRA, 2016).

Em média, o processo de bateladas de 150 toneladas, podem ser tratadas em aproximadamente 10 minutos. (MPT EDIÇÃO BRASILEIRA, 2014).

Apresenta um exemplo, na figura 08, de uma planta do processo de dessulfuração KR.



Figura 8: Esquema em 3D da nova tecnologia Simetal HM KR Dessul

Fonte: Bruckner e Kluge (2014, p. 46).

Este sistema KR, alcança teores de enxofre muito baixos a custo também relativamente baixo de agente dessulfurante. Conforme podemos verificar na figura 10, abaixo, a comparação das despesas operacionais totais (sem perda de ferro) entre o sistema KR e a co-injeção de CaO / Mg e CaC_2 / Mg (BRUCKNER; KLUGE, 2014).

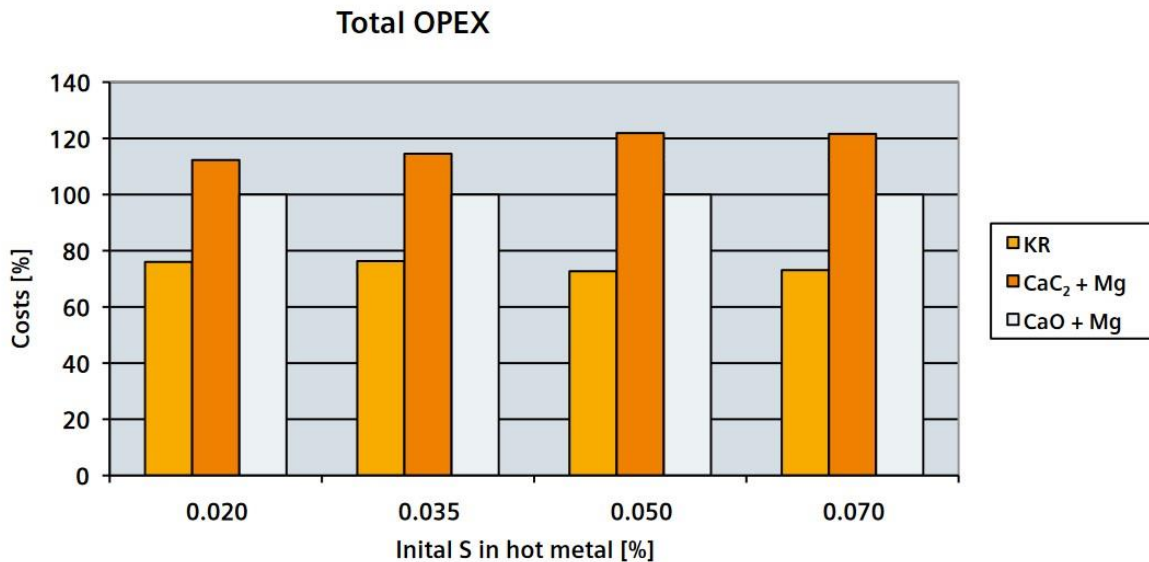


Figura 9: Comparação de custos operacionais entre o sistema KR e Co-injeção.

Fonte: Bruckner e Kluge (2014, p. 47).

O investimento do KR são maiores se comparado com o processo de imersão profunda por lança refratária. A Figura 10, mostra um esquema de tal operação. (MPT EDIÇÃO BRASILEIRA, 2016).

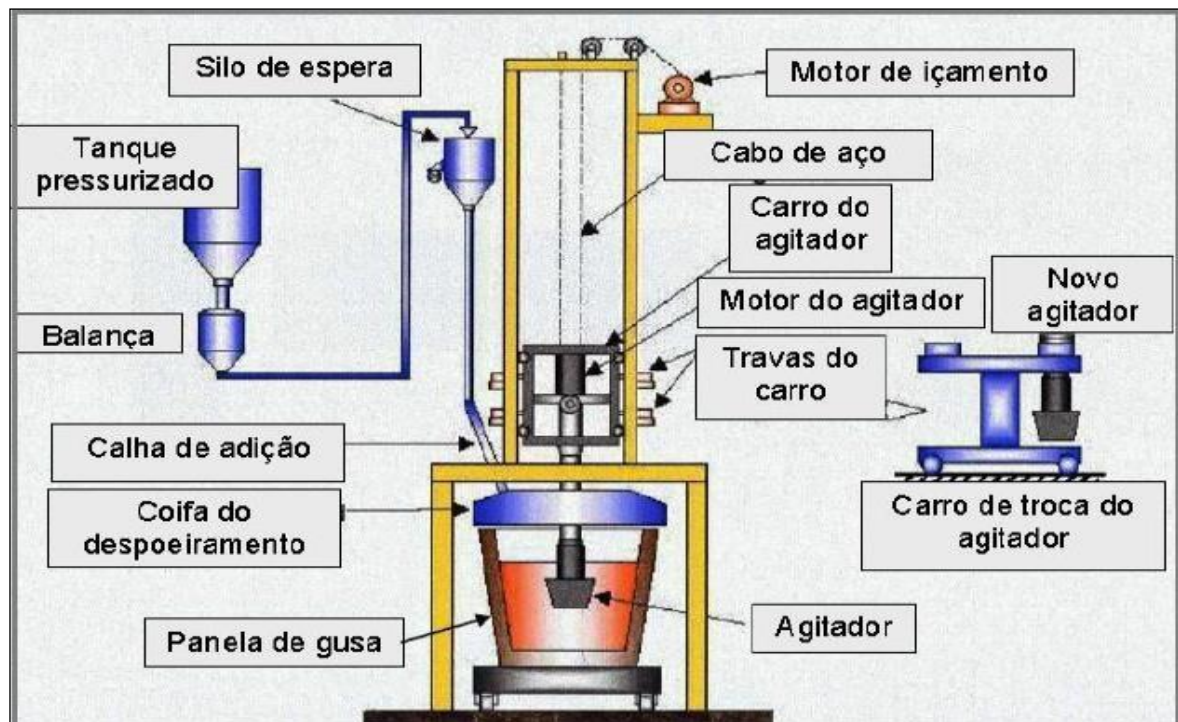


Figura 10: Representação do esquema do reator KR.

Fonte: Silva (2012).

4.4.2. Custos de dessulfuração

Os calculos dos custos de dessulfuração foram baseados em operações unicas. Pode-se observar que geralmente o custo aumenta diante do aumento do enxofre inicial, isso é causado pelo aumento do consumo especifico dos agentes dessulfurantes. Mas, outros parametros estão envolvidos para o aumento dos custos: manutenção, lanças refratárias, nitrogenio, etc. (IRON & STEEL TECHNNOLGY, 2013).

A figura 11, apresenta a estrutura do custo da operação do processo de dessulfuração:

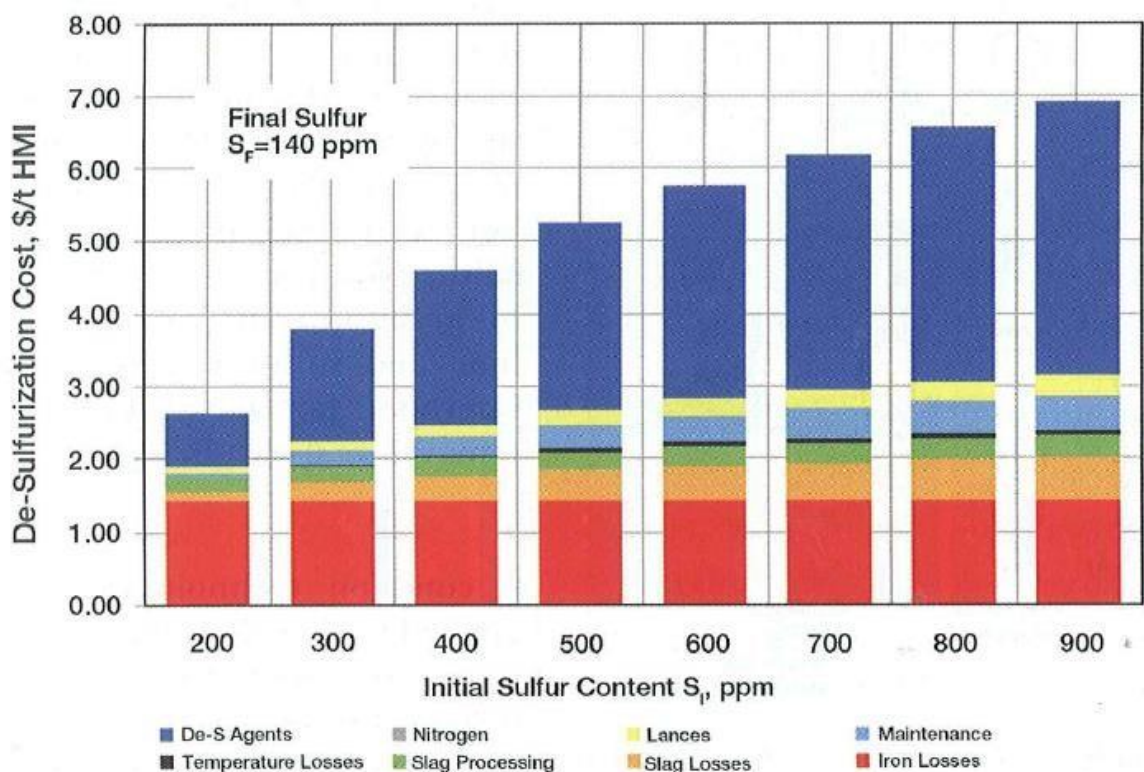


Figura 11: Estrutura do custo de operação do processo de dessulfuração.

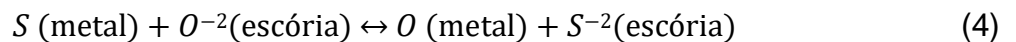
Fonte: Iron & Steel Technnology (2013).

4.5. REAÇÕES DO PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO

É muito importante que se entenda todo o sistema composto pelo enxofre no ferro gusa e compreender a formação dos sulfetos ou oxissulfetos no estado sólido que estejam presentes no metal líquido e pode apresentar baixa solubilidade do enxofre e do elemento que forma o sulfeto. Conhecedor deste elementos e suas propriedades, pode-se atuar para a transformação do enxofre presente no ferro gusa

em sulfetos estáveis, que seriam retirados pela escória fluida, com propriedade de absorção dos produtos formados a partir da reação de dessulfuração, equilibrando a atividade para se evitar um possível *pick-up*, ou seja, reversão. (SILVA, 2012).

Analisando as condições necessárias, podemos observar em estudos, os fatores termodinâmicos favorecem a reação do processo de dessulfuração e sua retirada do produto gerado pela reação, da escória, conforme a reação de dessulfuração expressa a seguir: (SILVA, 2012) e (FREIBMUTH, 2004).



Pode-se verificar na figura 12, a análise metalográfica que mostra o agente dessulfurante antes da remoção da escória. Ao redor da escória observa-se o sulfeto de cálcio e cálcio silicatos. (MAGNELÖV, 2014)

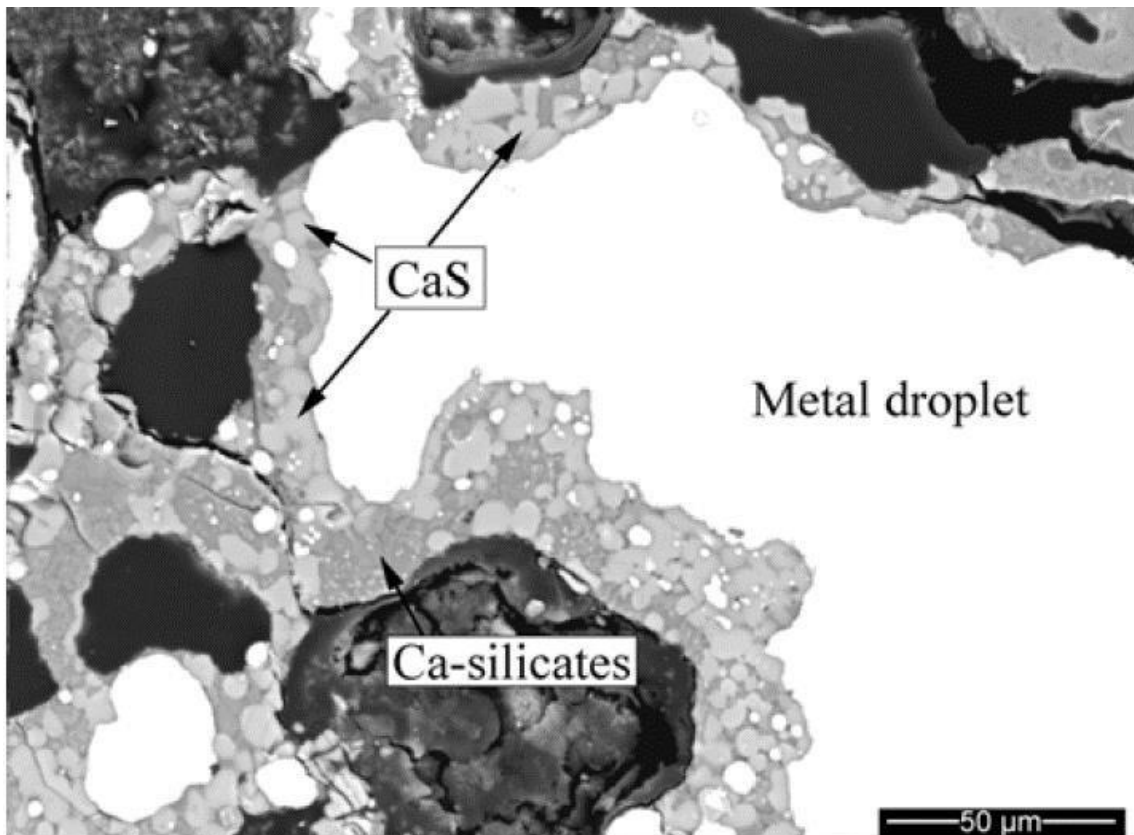


Figura 12: Fase de escória em torno de uma gotícula de metal.

Fonte: Magnelöv (2014).

Pode-se resumir, os principais aspectos termodinâmicos e cinéticos do processo de dessulfuração:

- a) Escórias básicas e saturadas com CaO;

- b) Escórias com baixo potencial de oxigênio;
- c) Escórias fluidas (adiciona-se fluorita como fluidificante da escória, sem comprometer a eficiência de dessulfuração);
- d) Composição de escória que conduz altas capacidades de sulfeto ou de enxofre, e com isso, terão alto coeficiente de partição de equilíbrio entre escória e metal;
- e) Composição do ferro gusa que conduz ao alto coeficiente de atividade do enxofre e baixa atividade de oxigênio (com Si ou Al).
- f) Mecanismos que auxiliam o transporte de enxofre do metal até a interface metal-escória. (SILVA, 2012).

É importante o conhecimento da melhor forma de transportar o enxofre do metal. Esta forma, pode ser resumida em 2 grupos, de uma maneira geral: (SILVA, 2012).

- a) Agitação do banho metálico, que pode ser feita por meios pneumáticos, eletromagnéticos ou com geração “in situ” de gases (no interior do metal líquido).
- b) Injeção de componentes fortes formadores de sulfetos, com formação de sulfetos ou oxissulfetos, também “in situ” (no interior do banho), estes compostos flotaram, mediante bolhas gasosas, oriundas do próprio gás de injeção, sendo recolhidos numa escória sintética: fluida (injeção simultânea de fluxantes), com grande capacidade de enxofre (saturada em CaO), e com baixo potencial de oxigênio (injeta-se de forma simultânea os desoxidantes). (SILVA, 2012).

4.6. AGENTES DESSULFURANTES

Podemos denominar os agentes dessulfurantes, como o insumo que será aplicado no processo no qual combinará com o enxofre e outros elementos no banho metálico para formar os compostos que irá ser formador de uma escória, que é fruto do resultado do processo, para posterior remoção. (SILVA, 2012).

Os agentes dessulfurantes compõem-se de um desoxidante e um fundente. Para cada processo aplicado na usina correspondente, será determinante para a escolha da melhor mistura a utilizar na planta de dessulfuração. É clássico expressar uma reação de dessulfuração conforme abaixo:



onde M é um metal e A é um não metal, semi-metal ou composto (SILVA, 2012).

Com a expressão acima, deve obedecer aos seguintes requisitos:

- a) M e S tem que ter afinidade química;
- b) MS deve ser estável;
- c) Se MA for mais estável que MS , então A deve ser consumido;
- d) M e S devem estar em contato. (SILVA, 2012).

Iremos apresentar alguns agentes dessulfurantes com seus componentes e reações que ocorrem na aplicação dos mesmos no processo de dessulfuração.

Os principais agentes dessulfurantes, ou melhor, o que é comum encontrar nos processos, são aqueles que apresentam o cálcio em sua composição devido ao fator afinidade do enxofre com o mesmo. Assim, temos o CaO como uma fonte comum e economicamente viável para servir como matéria prima ao insumo mas, o mesmo deve ter combinações para que haja a eficiência no processo.

Conforme é descrito, há também outros dessulfurantes comuns, bem usuais nas usinas: o Carbureto de Cálcio (CaC_2), Magnésio (Mg) e Soda ($NaCO_3$). Estes três dessulfurantes são muito mais eficientes que o CaO , porém o custo R\$/ton é maior (YANG, 2012).

A reação com o carbureto em pó, pode ser escrita conforme mostrado abaixo:



A grande afinidade do cálcio com o enxofre, leva a reação entre os elementos. O processo de dessulfuração por injeção profunda no banho, faz com que a reação alcance mais facilmente o resultado esperado. O outro ponto positivo da utilização de CaC_2 , tende ao calor gerado na reação, pois essa é exotérmica, reduzindo assim perdas de temperaturas do metal. (YANG, 2012).

A reação com o magnésio é descrita da seguinte forma:



Utilizando o Mg, há a possibilidade de obter uma boa taxa de dessulfuração. Mas, o pó de Mg possui uma alta pressão de vapor, fazendo com que forma-se bolhas de Mg assim que o pó do mesmo é injetado no banho. O Mg pode dissolver e fazer a reação MgS ir para a esquerda, promovendo assim, o retorno do enxofre. O Mg gasoso possui uma temperatura mais baixa que o metal líquido e isso gera uma reversão do enxofre. Utilizando CaO com Mg, evita-se a reversão pois o Mg atuará como desoxidante e o CaO como dessulfurante. Uma desvantagem de utiliza Mg é seu alto custo. O Mg metálico é relativamente caro. (NAKAI et al., 2013).

A figura 13, mostra o mecanismo proposto para a reação do magnésio com o enxofre:

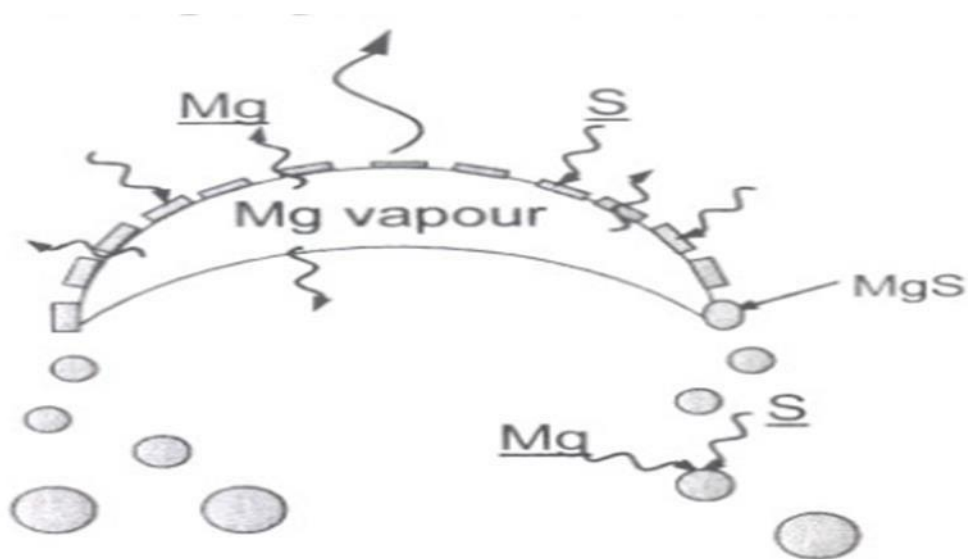


Figura 13: Mecanismo proposto para a dessulfuração por Mg.
Fonte: Hessel-Jan and Rob Boom (2008).

O Mg apresenta-se como um ótimo desoxidante para o processo de dessulfuração, assim, tendo uma fonte de cálcio, normalmente CaO e Mg, conseguiu grandes taxas de dessulfuração, conforme estudo realizado na Aciaria 2 da USIMINAS. Viana et al. (1999), puderam concluir que o processo de injeção de CaO -Mg, forma um equilíbrio entre o CaO , Ca e O dissolvidos, pois há baixos percentuais de O no banho. A dissociação do CaO fica favorecida na interface líquido e vapor pois, pode considerar nulo a quantidade de O. Assim o Mg permanece no banho como vapor, promove agitação e promove menor teor de oxigênio, liberando o Ca. (VIANA et al., 1999).

Quando o processo de dessulfuração de gusa é efetuado com Cal/Mg, A reação do CaO torna-se favorável quando as partículas de cal estão na interface do metal líquido. Quando o CaO libera o Ca que reage com o enxofre, o oxigênio liberado é consumido pelo Mg (FILHO et al., 2010).

Os mecanismos de dessulfuração utilizando misturas com Mg e CaO/Mg, verifica-se que o Mg escapa rapidamente, questão de poucos segundos. O MgS formado não é uma nucleação homogenia, pois o mesmo forma partículas de MgO. Quando adicionado a CaO, estas partículas, de forma muito eficiente, forma o CaS. (LINDSTROM et al., 2013).

Observa-se também, a utilização de magnésio metálico associado com o carbureto de cálcio, como insumo dessulfurante do ferro gusa, através de uma inovação capaz de reduzir custos a realizar um aumento de competitividade do setor. Como destaque destas vantagens, se tem, tanto a menor perda de temperatura, quanto a diminuição de cascão formado no reator e volume de escória gerada no processo (Metalurgia, Materiais & Mineração, 2013).

A reação com soda, conforme podemos observa através de Annika Yang (2012), uma fusão a temperatura de 851°C, que fica estável até 1200°C. Assim como o metal está com temperatura mais elevada, há decomposição em Na₂O e CO₂. O Na₂O reagi intensamente com o enxofre, formando as reações abaixo:



4.7. CARBURETO DE CÁLCIO

O Carbureto de Cálcio é utilizado como insumo para o processo de dessulfuração de ferro gusa, onde se destaca sua eficiência e rapidez de reação, quando disponibilizado no processo em fina granulometria e alta velocidade de adição, devido ao método de injeção profunda, por lança refratária em um gás de transporte. (FREIBMUTH, 2004).

A temperatura do ferro gusa também favorece a utilização do carbureto de cálcio, uma vez que o mesmo está em 1350° ou até mesmo acima deste valor. Há estudos e dados que mostram boa eficiência também a uma temperatura de 1280°. (FREIBMUTH, 2004).

Verifica-se a eficiência da reação do CaC_2 , em níveis industriais, utilizando a equação da figura 14:

$$\eta_{\text{CaC}_2} = \frac{\Delta[\%S] \times 10}{W_{\text{CaC}_2}} \times \frac{64}{32} \times 100$$

Figura 14: Equação de eficiência de reação do CaC_2 .

Fonte: Kitamura (2014).

A eficiência da reação é 30% a 40%, dependendo da temperatura, do teor de silício e do peso da escória transportada. (KITAMURA, 2014).

O carbureto de cálcio é normatizado pela norma DIN 53.922 de julho de 1979. (FREIBMUTH, 2004).

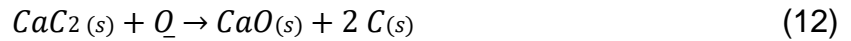
Conforme descrito por Silva (2012), o carbureto de cálcio contém 1 – 2% de carbono em 15 – 20% de CaO . Em uma temperatura acima de 1600°C começa a formar o carbureto a partir do CaO e do carvão em condições normais de pressão e temperatura com a presença do carvão.

Segundo Freißmuth (2004), não solubilidade entre o carbureto de cálcio e o CaS . Verifica pressões de vapor do cálcio (e de outros elementos) em temperaturas de 1300 a 1600°C . Nestas áreas, se conhece o carbureto de cálcio no estado sólido ou dissolvido e as transformações no estado gasoso do cálcio agindo com elementos diluídos no ferro. O ferro gusa com baixas atividades de oxigênio, verificase a provável dissociação do carbureto de cálcio. (FREIBMUTH, 2004).

Pode-se verificar a decomposição rápida do carbureto de cálcio, em contato com o metal líquido, liberando o cálcio. Assim, pode-se verificar alta eficiência de dessulfuração, ocorrendo as seguintes reações:



E, ainda:

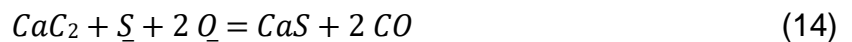


As partículas geradas de CaO iram participar do processo de dessulfuração:



Assim, conforme descrito por Silva (2012), estas reações ocorrem ao mesmo tempo e em grande quantidade, justificando a eficiência da utilização do carbureto como agente dessulfurante.

Podemos verificar também, que o carbureto de cálcio se separa, deixando o Ca^{2+} e C. Este C, reage com o O diluído no banho metálico, liberando com resultado o CO, conforme abaixo: (JÚNIOR et al., 2007)



A constante de equilíbrio da reação de dessulfuração utilizando carbureto de cálcio, é expressa da seguinte forma:

$$\ln K = \log ([S] f_s) = \frac{1}{T} - 6,28 \quad (15)$$

onde T é a temperatura em Kelvin; f_s , o coeficiente da atividade henriana do enxofre; e $[S]$, o teor de enxofre no ferro gusa.

A temperatura que há no tratamento do ferro gusa, o percentual de enxofre presente no metal líquido é muito baixo, cerca de $1,6 \times 10^{-7}$ a 1250°C . Assim, a cinética do processo, onde há a interação entre o enxofre que está dissolvido no banho metálico e as partículas de carbureto de cálcio, vão depender dos parâmetros de processo: a distribuição do tamanho das partículas, taxa de injeção, profundidade de injeção, relação sólido/gás e tempo de residência das partículas, teor de agentes desoxidantes ou dessulfurantes adicionais; percentual de enxofre no ferro gusa, composição química do ferro gusa e temperatura de tratamento. Assim, conforme, a dificuldade da dessulfuração dependerá da intensidade da dispersão ou grau de contato das partículas de carbureto de cálcio com o ferro gusa. (SILVA, 2012).

Outro fator que influenciará na eficiência da dessulfuração com agente dessulfurante a base de carbureto de cálcio, é o percentual do mesmo na mistura,

conforme figura 16. O aumento do percentual de carbureto de cálcio, no agente dessulfurante, eleva de forma considerável a eficiência do processo de dessulfuração. (SILVA, 2012).

Visando a eficiência do processo de dessulfuração de gusa, assim podendo reduzir o consumo de agentes dessulfurante e conseqüentemente os custos de dessulfuração, testes industriais foram realizados. Conforme a eficiência do processo de dessulfuração pode ser medida pelo fator K: (VERNILLI, 2012)

$$K = \ln \left(\frac{S_0/S_f}{d} \right) \quad (16)$$

onde S_0 é o enxofre inicial, S_f é o enxofre final, d é a quantidade injetada (Kg de agente dessulfurante / quantidade de metal (VERNILLI, 2012).

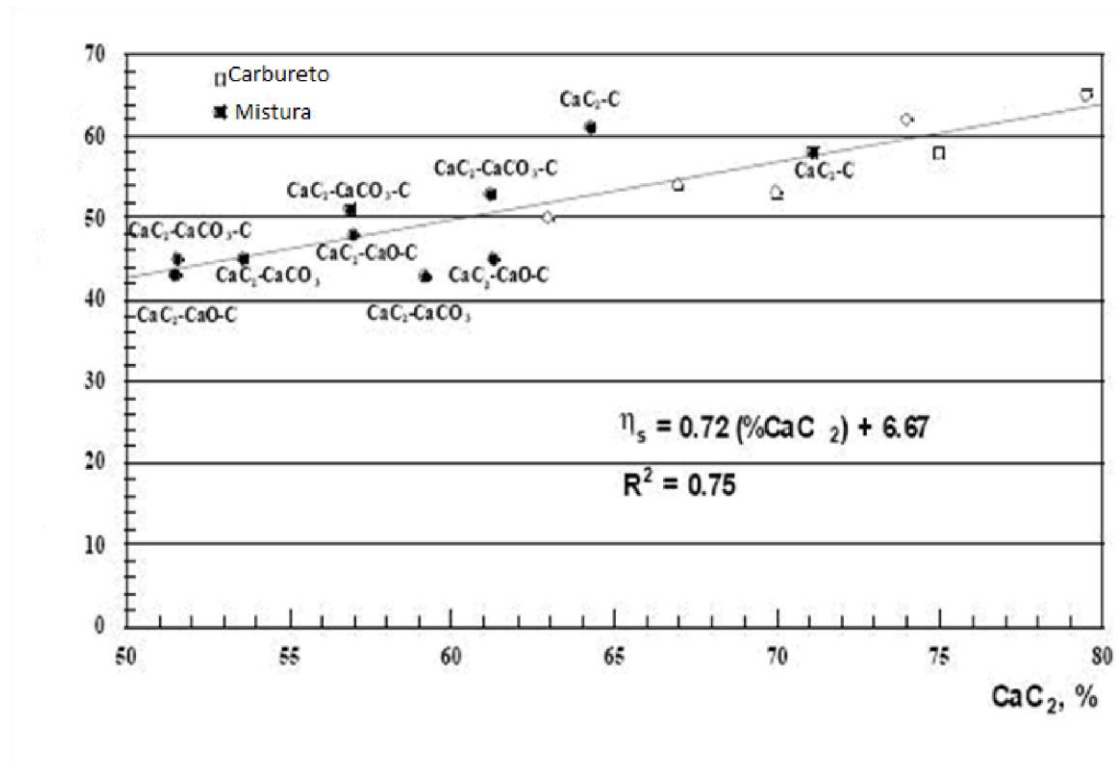
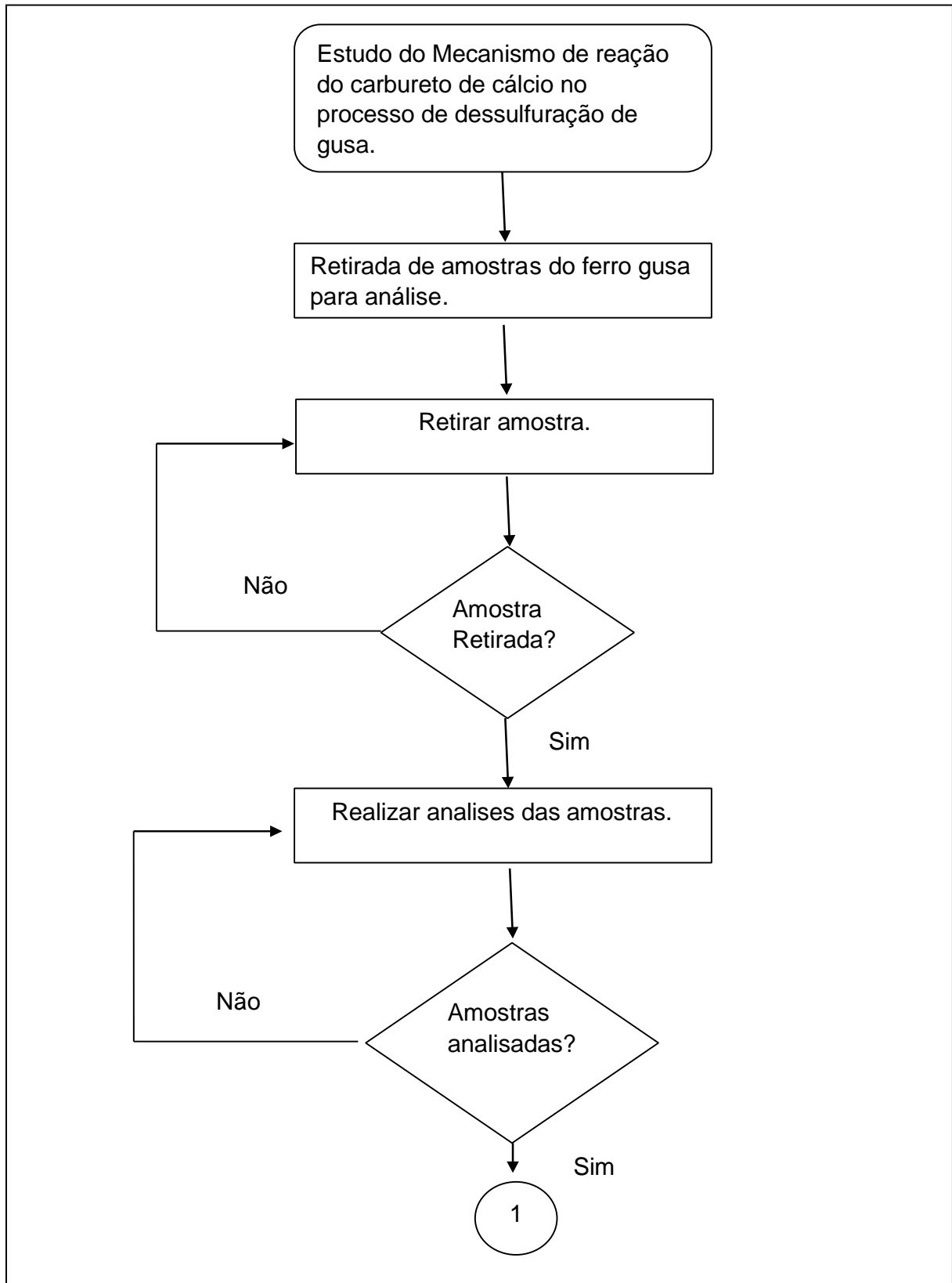


Figura 15: Efeito da proporção de carbureto de cálcio na mistura de agente dessulfurante sobre a eficiência de dessulfuração.

Fonte: Silva (2012).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, a figura 16, apresenta a metodologia utilizada neste trabalho.



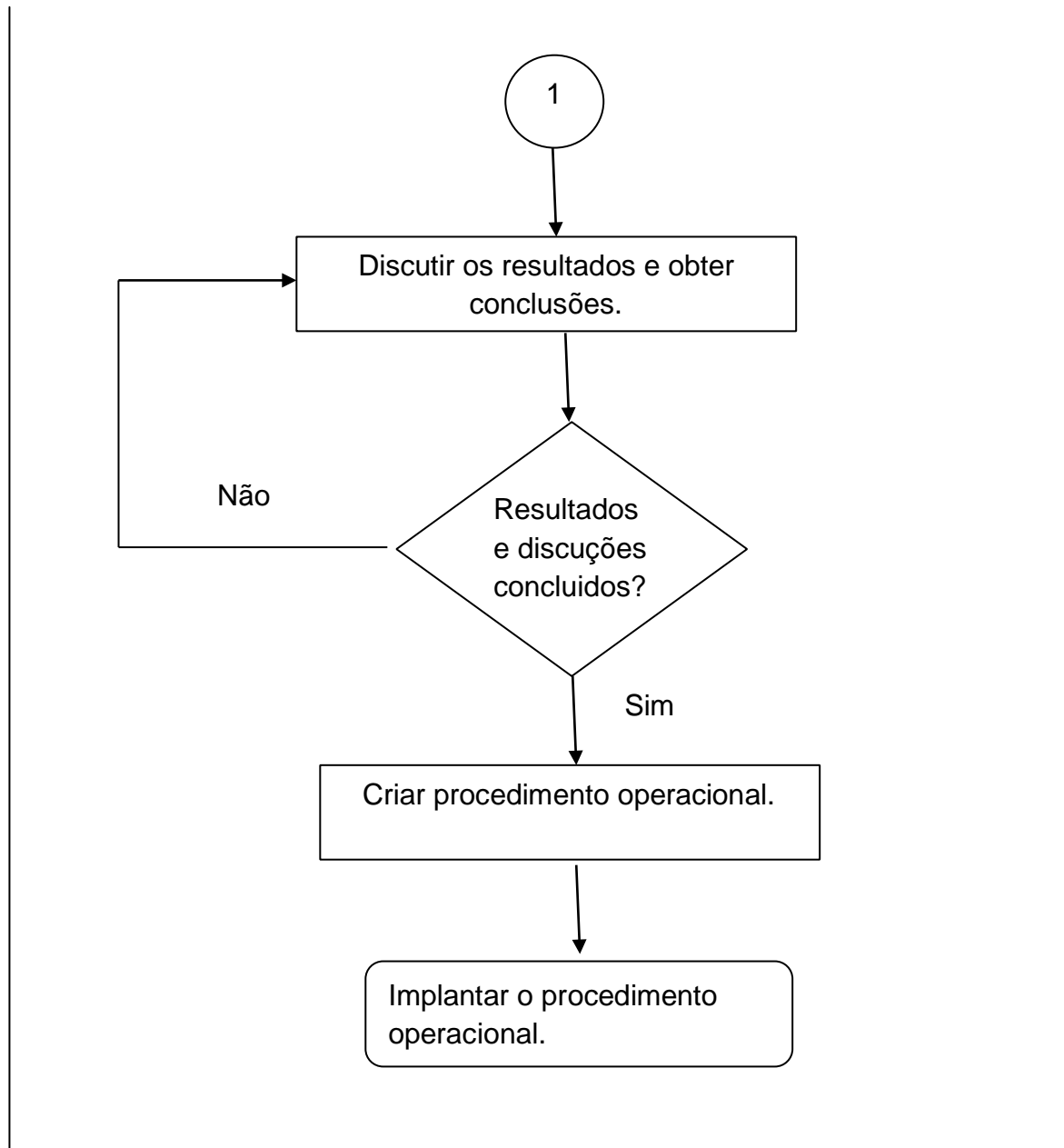


Figura 16: Fluxograma da Metodologia Utilizada.

Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

Nesta etapa do trabalho, será apresentada a metodologia utilizada, os equipamentos, os experimentos, infra-estruturas e as técnicas de caracterização do trabalho objetivado.

O planejamento do experimento foi elaborado baseando no estudo já realizado do mecanismo de reação do agente dessulfurante a base de cal, já estudado, tendo o objetivo de visualização do mesmo, no processo de dessulfuração de ferro gusa, utilizando o agente dessulfurante a base de carbureto de cálcio (VIANA et al., 1999).

Foi idealizado a confecção de uma lança refratária com possibilidade de coleta de amostra de ferro gusa, após a mesma entrar no banho metálico. Esta lança possuiria orifícios, por onde foram colocados os bojos cerâmicos para gerar as amostras. Assim, tendo as amostras geradas, seria possível ir até o laboratório para realizar a varredura no MEV e EDS para localizar a partícula de carbureto de cálcio e realizar as análises para entendimento do mecanismo.

Um erro no processo de fabricação, não permitiu a coleta de amostra através da lança refratária fabricada. Os orifícios foram fechados com massa refratária. Assim, não houve possibilidade do metal líquido preencher o bojo cerâmico e gerar a amostra necessária.

A figura 17, apresenta o bojo cerâmico adaptado na lança refratária e a própria lança após o processo de dessulfuração que houve a tentativa de coleta das amostras no metal líquido.

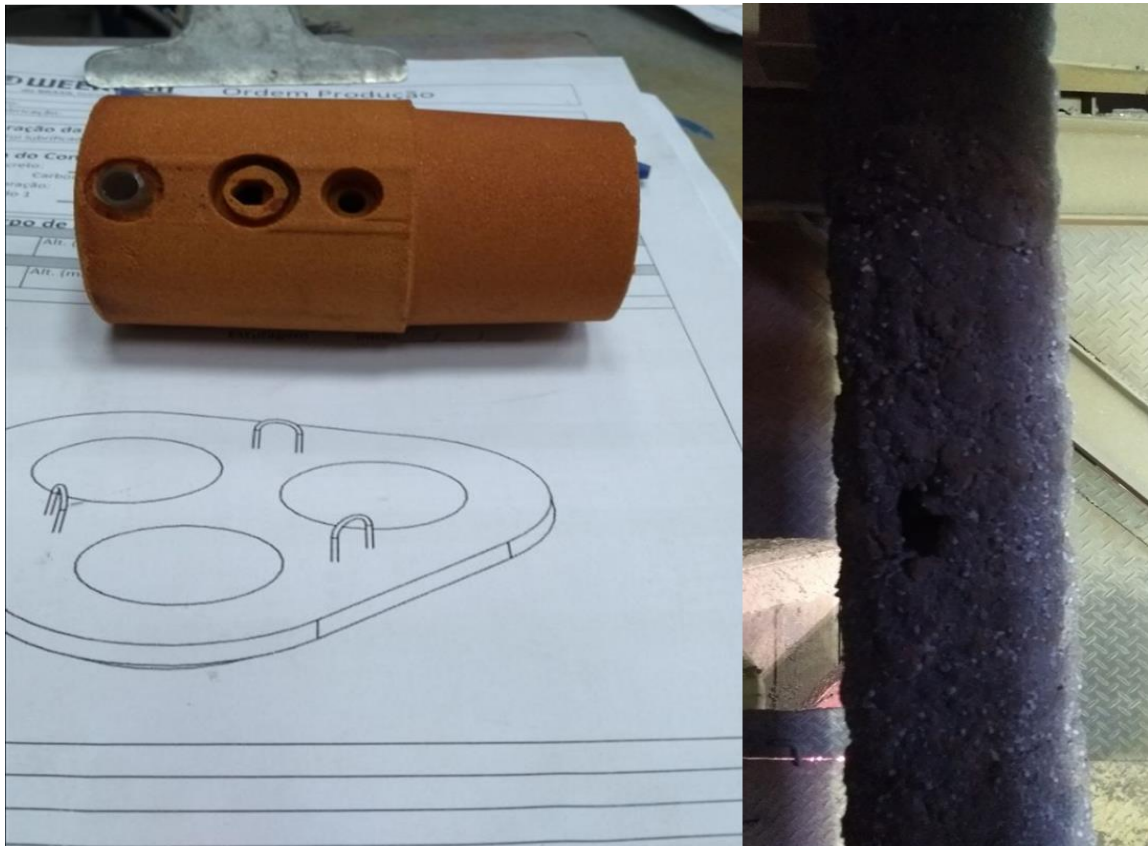


Figura 17: Bojo cerâmico e lança refratária de retirada de amostra.

Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

A partir do erro da montagem da lança refratária, optamos por uma análise laboratorial do mecanismo de reação do carbureto de cálcio.

Para essa análise laboratorial, fizemos todo experimento e análise nas instalações do SENAI, no Laboratório de Ensaio e Análises em Materiais – LAMAT, na cidade de Itaúna – MG. Realizamos a confecção e preparação da amostra, adicionando em um molde, utilizado para vazamento de metal líquido, onde foi depositado 30 g do agente de dessulfurante a base de carbureto de cálcio com granulometria de 0 a 4 mm. Os valores utilizados, foram com o objetivo de ter um ambiente saturado de agente dessulfurante para encontrar a partícula de CaC_2 na amostra gerada.

A figura 18 mostra o carbureto de cálcio depositado no molde refratário, aguardando o vazamento do metal líquido.



Figura 18: Molde preparado com carbureto de cálcio para vazamento do metal líquido.

Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

Em um forno de indução, o ferro gusa foi fundido e ao atingir uma temperatura de 1350°C, vazado no molde de 100 mm x 100 mm, onde o carbureto de cálcio encontra-se depositado. Essa etapa está ilustrada na figura 19.



Figura 19: Vazamento do ferro gusa líquido no molde.

Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

Sendo assim, como resultado destas etapas acima descritas, obteve-se a amostra apresentada na figura 20.

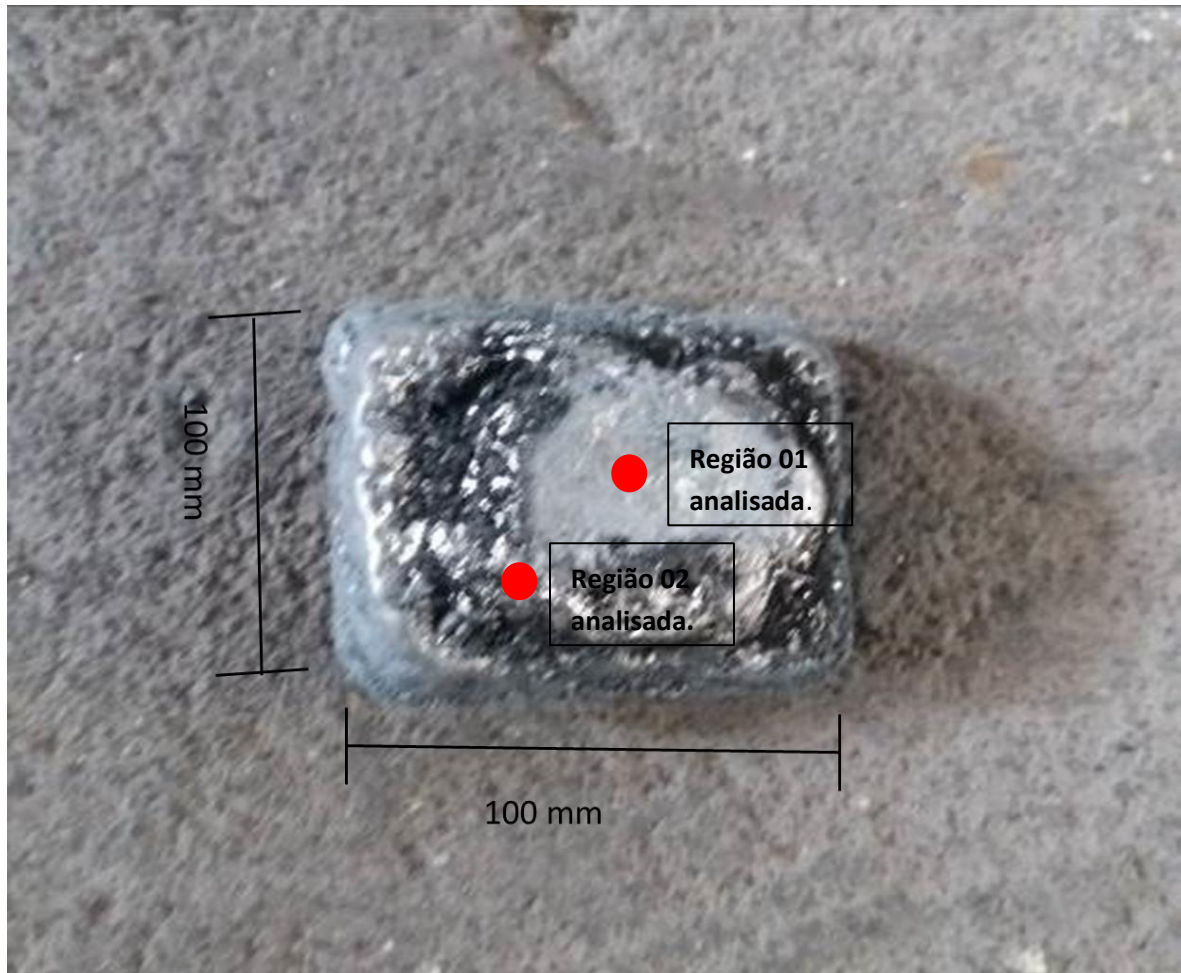


Figura 20: Amostra gerada para análise.

Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

Laboratório de Ensaios e Análises em Materiais – LAMAT, submeteu-se a amostra no MEV, utilizando o equipamento Microscópio Eletrônico por varredura – JEOL – JSM-6510LV e Microsonda EDS Thermo Scientific UltraDry. A amostra foi fixada em um suporte metálico. Realizado imagens, análises químicas semiquantitativas por espectrometria por dispersão de energia (EDS) e mapeamento químico de 02 regiões da amostra, conforme figura 19.

Observa-se na figura 21, as 02 regiões utilizadas da amostra, onde se encontrou a partícula de Ca, sendo feito a parte de análises destas regiões.

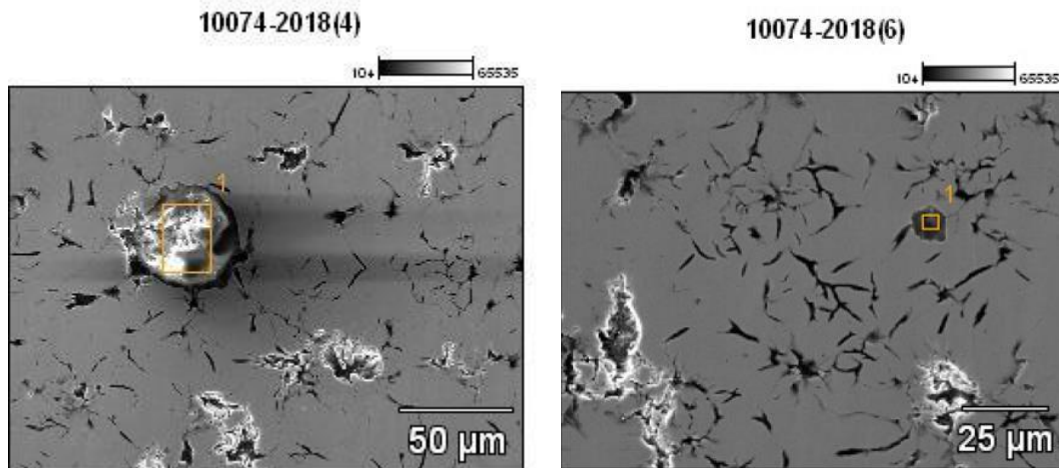


Figura 21: Região 01 – Ampliação 550X – Voltagem: 20 kV e Região 02 – Ampliação 850X – Voltagem: 20 kV 7

Fonte: LAMAT (2018).

5.1. SOFTWARE FACTSAGE

O FactSage é um software sendo um dos maiores sistemas de banco de dados que está integrado com dados de termodinâmica química do mundo todo. O mesmo foi lançado no ano de 2001, sendo a fusão dos pacotes termoquímicos FACT-Win / F* A* C* T e ChemSage / SOLGASMIX. Esse software é a colaboração de 20 anos entre Thermfact / CRT (Montreal, Canadá) www.crt.polymtl.ca e GTT- Technologies (Aachen, Alemanha) www.gtt-technologies.de.

O FactSage 7.1 simula as condições de aplicação do CaC_2 no ferro gusa. Essa simulação poderá informar o processo de desoxidação do banho metálico com a utilização do agente dessulfurante de carbureto de cálcio (FACTSAGE, 2019).

Entendendo também que a desoxidação é fundamental no processo de dessulfuração, pois é gerado o equilíbrio entre o cálcio e oxigênio dissolvidos, foi analisado no software FactSage o comportamento do mecanismo de reação do carbureto de cálcio, se comprado ao mecanismo de reação Ca/Mg , com o foco principal no quesito desoxidação.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

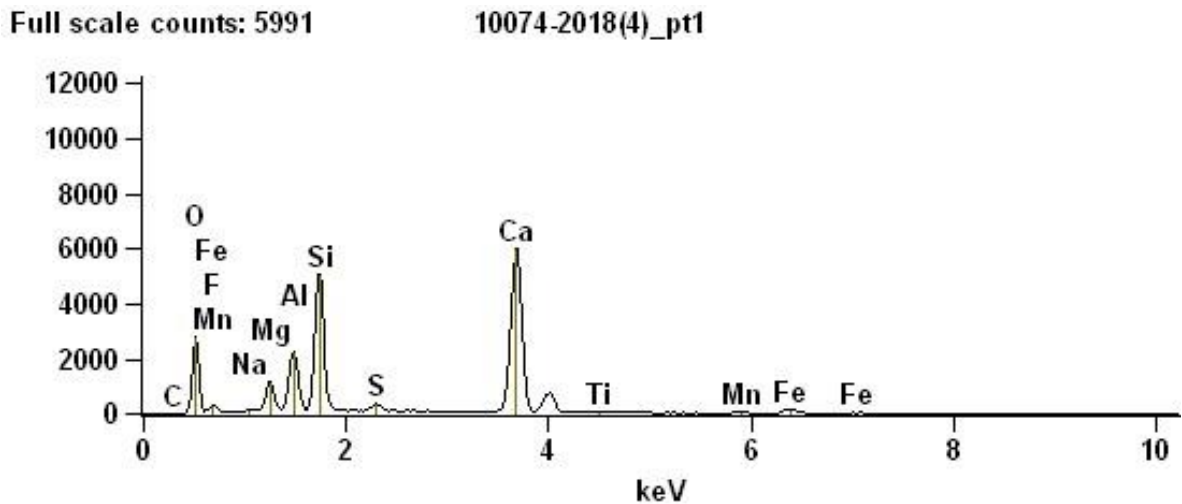
Analisando a amostra no MEV, na região 01, foi encontrado a composição química do metal líquido, conforme a Tabela 02, abaixo:

Tabela 2: Composição Química (% elementos) – Região 01.

	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Mn	Fe
10074-2018(4)_pt1	0,15	40,16	1,54	0,19	3,52	6,18	14,99	0,93	29,25	0,22	0,48	2,38

Fonte: LAMAT (2018).

A figura 22 representa os elementos encontrados na varredura da região 01.

**Figura 22:** Elementos encontrados na varredura – Região 01.

Fonte: LAMAT (2018).

A Tabela 03 observamos abaixo a composição química do metal na região 02 da amostra:

Tabela 3: Composição Química (% elementos) – Região 02.

	O	F	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe
10074-2018(6)_pt1	41,06	0,00	9,50	19,43	6,92	2,55	14,65	0,34	5,56

Fonte: LAMAT (2018).

A figura 23 representa os elementos encontrados na varredura da região 02.

Full scale counts: 9409

10074-2018(6)_pt1

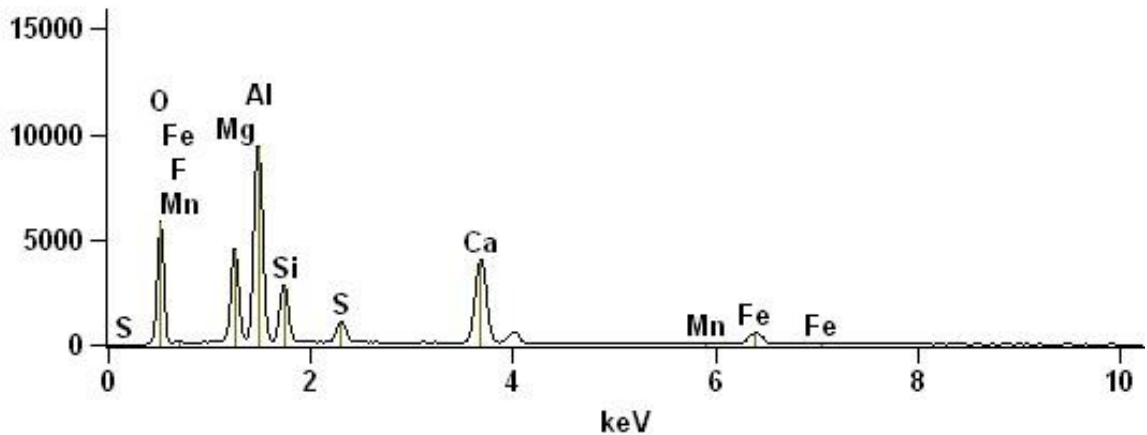


Figura 23: Elementos encontrados na varredura – Região 02.

Fonte: LAMAT (2018).

Assim, com a análise química das 02 regiões da amostra, foi realizado o isolamento dos elementos químicos, realizando o mapeamento obtendo como resultado, o que ocorre com o carbureto de cálcio quando entra em contato com o ferro gusa líquido. Conforme a figura 24, podemos confirmar a concentração de cálcio no carbureto de cálcio presente no ferro gusa, na região 01.

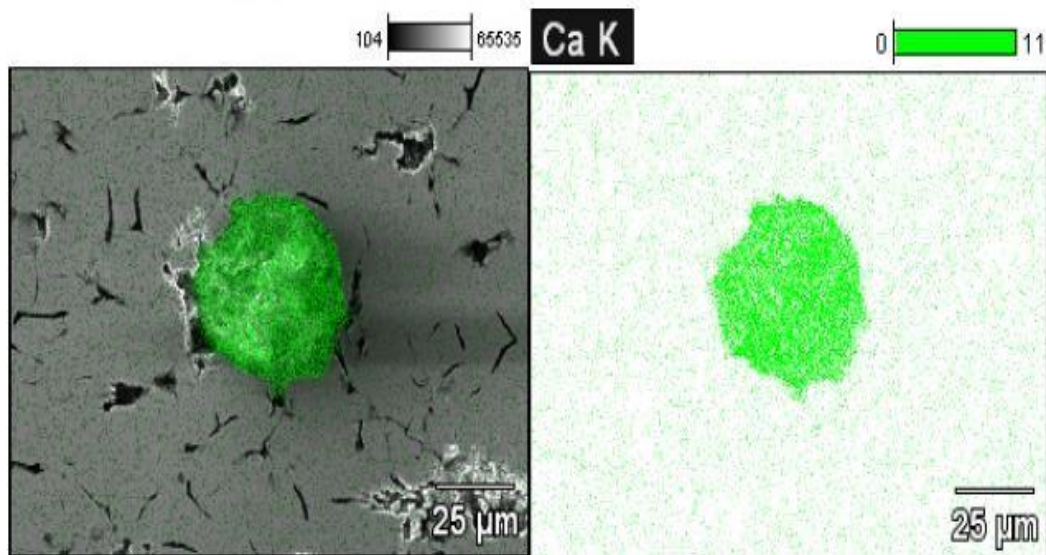


Figura 24: Concentração de cálcio – Região 01.

Fonte: LAMAT (2018).

Foi confirmado a grande afinidade do enxofre com o cálcio. O enxofre presente no metal líquido concentrou ao redor da partícula de carbureto de cálcio, contornando o mesmo para formar o CaS. Observa-se essa afinidade na figura 25 abaixo:

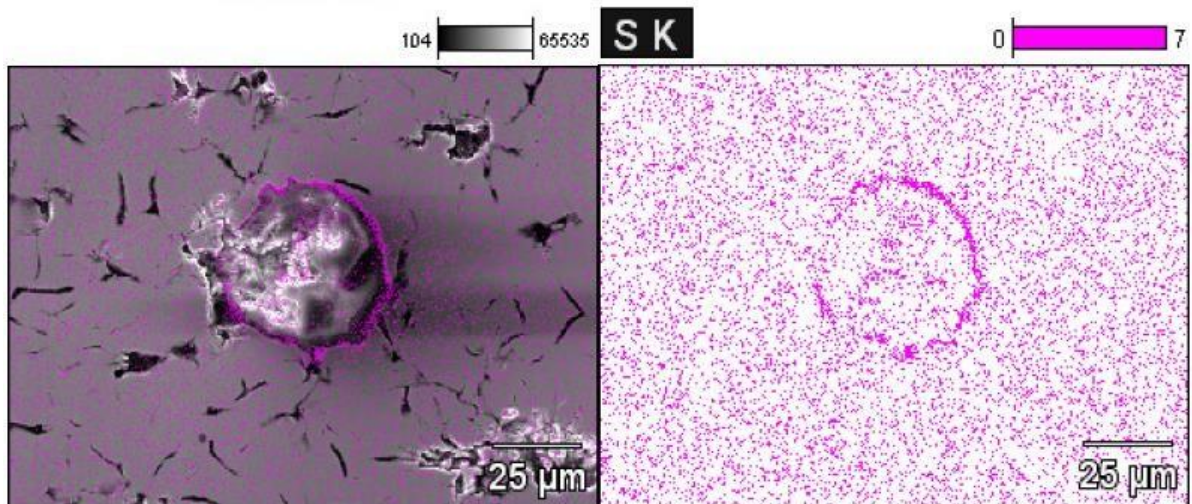


Figura 25: Concentração de enxofre – Região 01.

Fonte: LAMAT (2018).

Outro ponto que chamou atenção, foi quanto ao carbono. Não observou-se o carbono concentrado na partícula de carbureto de cálcio e sim, pode-se observar o carbono disperso onde se confirmar que o mesmo mostrado na análise, refere-se ao carbono presente no ferro gusa.

Como sabemos, a composição do carbureto de cálcio – CaC_2 – possui 02 átomos de carbono. Com essa análise, observamos que os 02 átomos de carbono do carbureto de cálcio desassocia-se e libera o cálcio para ficar livre na formação do sulfeto de cálcio (CaS).

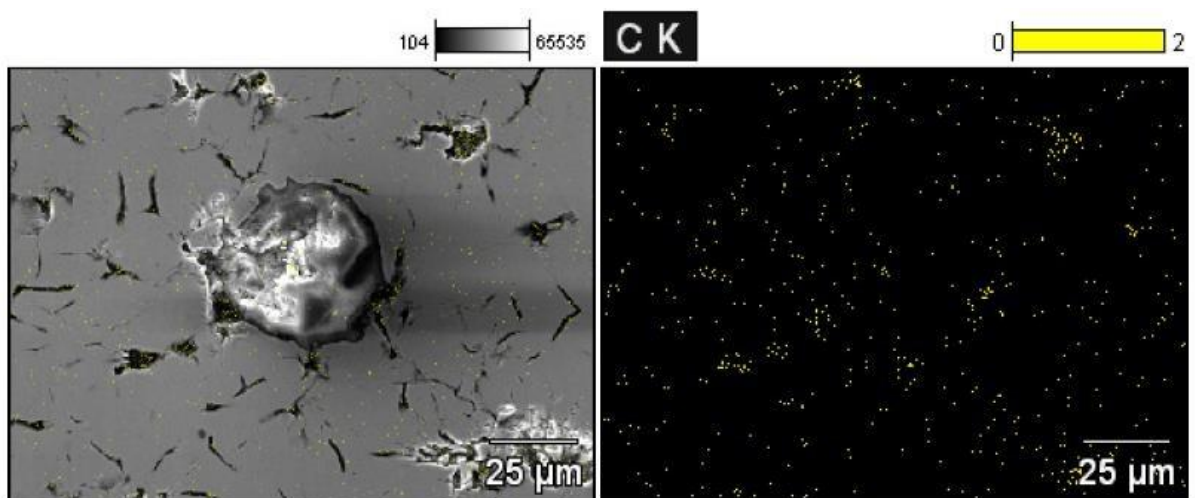


Figura 26: Concentração de carbono – Região 01.

Fonte: LAMAT (2018).

Realizando as análises da região 02 da amostra, observamos o mesmo comportamento visto na região 01, quanto aos elementos químicos Ca, S e C.

A figura 27, mostra o cálcio na partícula de carbureto de cálcio da região 02:

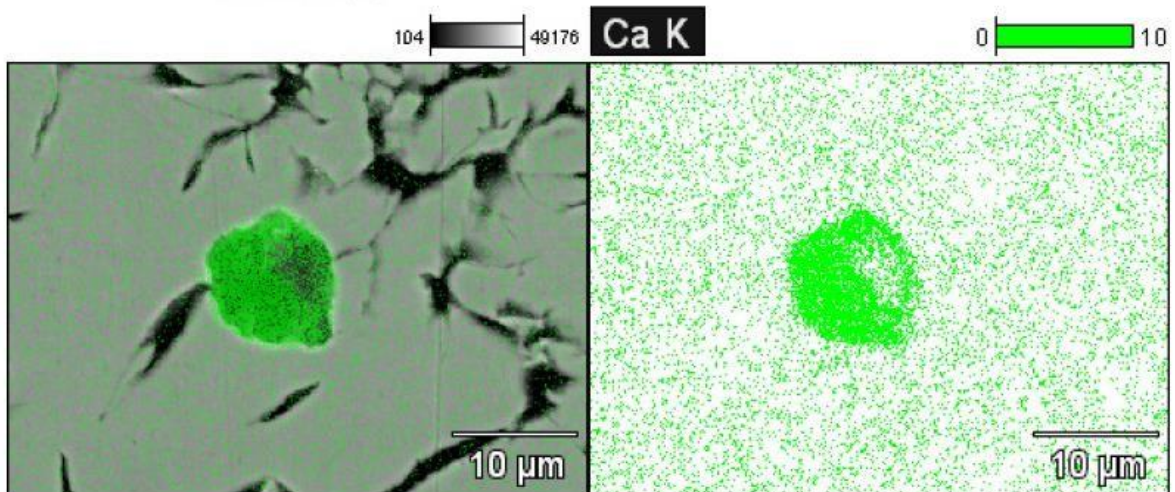


Figura 27: Concentração de cálcio – Região 02.

Fonte: LAMAT (2018).

Da mesma forma que na região 01, o enxofre se mostra com alta afinidade para com o cálcio na região 02. A figura 28 confirma essa afinidade.

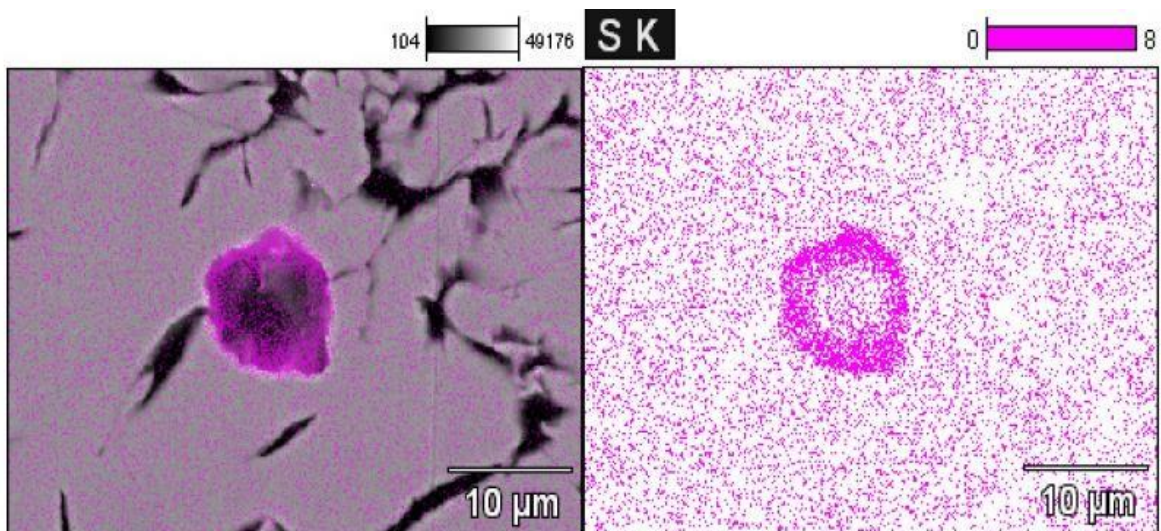


Figura 28: Concentração de enxofre – Região 02.

Fonte: LAMAT (2018).

Também pode-se observar a dispersão do carbono na região 02, sendo o carbono que aparece, é o presente no ferro gusa e não há carbono na partícula de carbureto de cálcio, conforme figura 29.

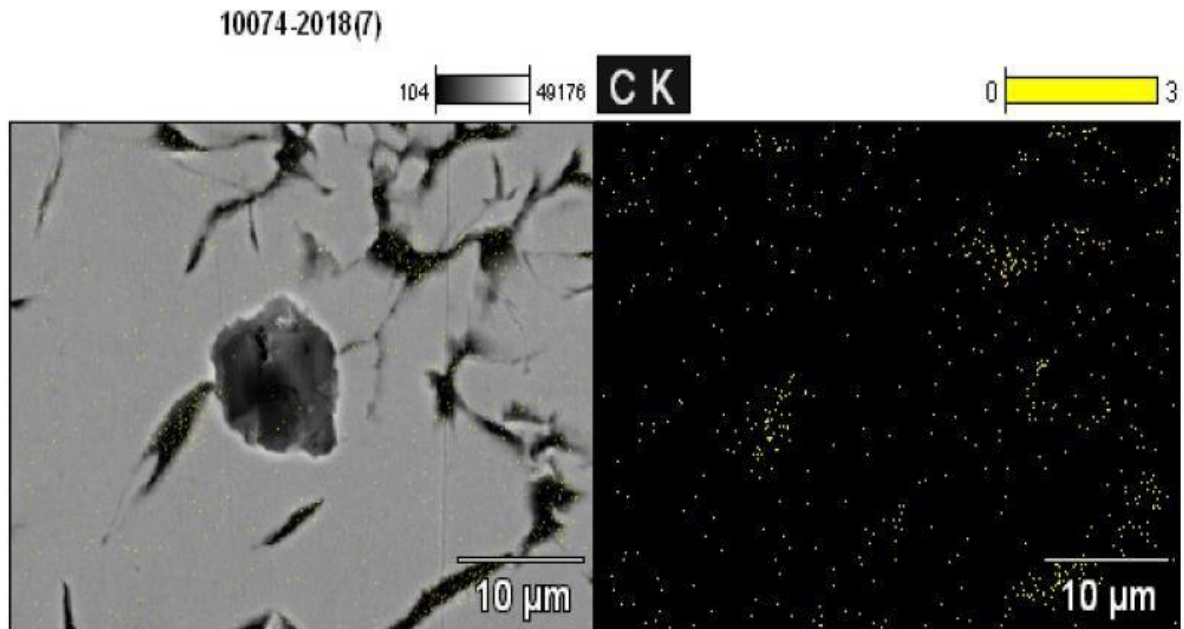


Figura 29: Concentração de carbono – Região 02.

Fonte: LAMAT (2018).

Analisando o mecanismo de reação do processo de dessulfuração do ferro gusa utilizando o agente dessulfurante a base de carbureto de cálcio no software FactSage, pode-se verificar a composição do metal líquido, na tabela 04 a 1350°C e 1 atm:

Tabela 4: Composição do metal líquido a 1350°C – simulação – FactSage.

	%		%
Fe	94.925	MnO	1.7593E-10
C	4.3152	SiO	2.4345E-09
Mn	0.33224	FeS	5.7139E-07
P	9.4925E-09	MnS	3.2175E-08
S	1.1745E-09	Ca	2.2890E-05
Si	0.33224	CaO	6.9088E-06
O	8.2308E-09	CaS	2.2898E-12

Fonte: Software FactSage.

E a tabela 05, mostra a escória formada, com a simulação no software FactSage:

Tabela 5: Escória sólida formada – simulação – FactSage 7.1.

Elemento	Peso (g)
CaC ₂	21,276
CaO	7,6962
CaS	1,1249

Fonte: Software FactSage.

Pode-se verificar que o CaC₂ desoxida o ferro gusa líquido, assim como o Mg no mecanismo de reação de Cal/Mg 6, sendo o excesso do agente dessulfurante que não desoxida e nem dessulfura, vai à escória.

Através dos resultados obtidos, foi planejado a aplicação de uma metodologia no processo, de forma prática, para obter resultados operacionais.

Verificando o mecanismo de reação do carbureto de cálcio e o comportamento do agente dessulfurante, os impactos que os parâmetros operacionais influenciam no processo, destacando para a taxa de injeção e o impacto que há na eficiência com a cinética do processo, visualizou-se uma possibilidade de alterar a metodologia operacional, do processo em painelas por imersão profunda.

Conforme conceitos já estudados, uma taxa de injeção baixa pode proporcionar uma maior eficiência, visto que o agente dessulfurante, caminha no interior da panela até a escoria, promovendo a reação com o enxofre (ARAÚJO et al., 2013).

A figura 30, mostra um processo de dessulfuração em painelas, onde se realizou uma redução na metodologia da taxa de injeção, onde a redução proporcionou uma economia de 25% no consumo de agente dessulfurante. (ARAÚJO et al., 2013).

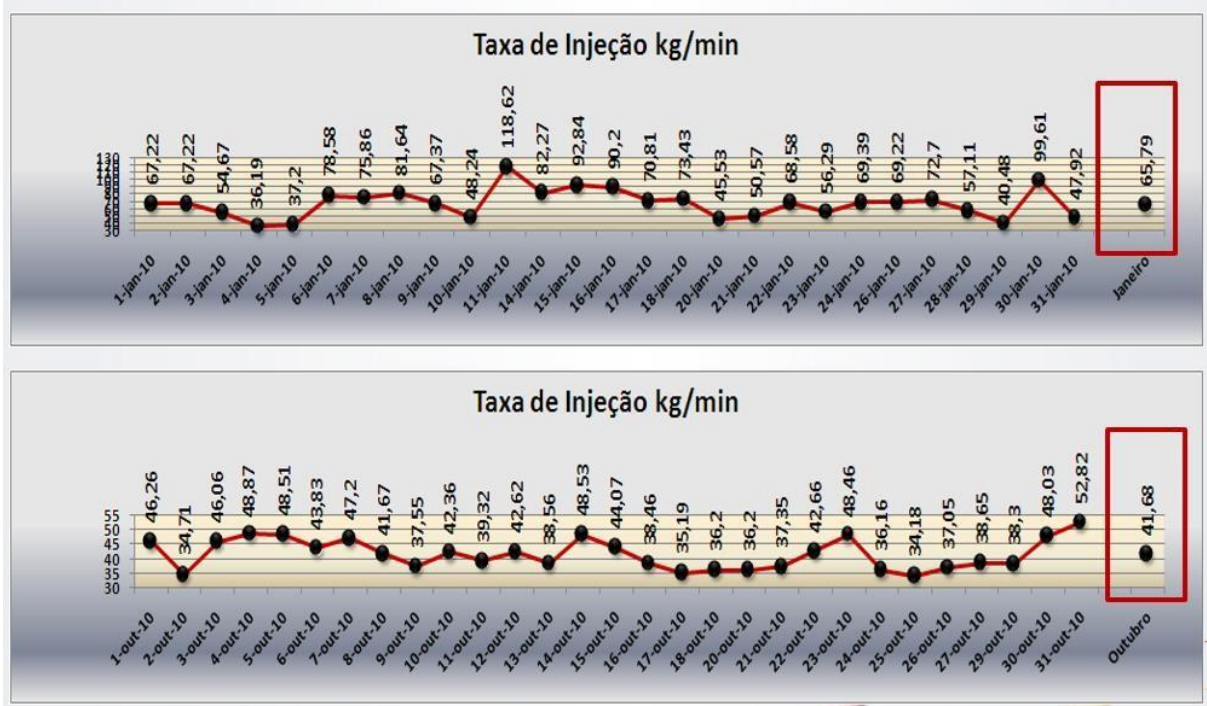


Figura 30: Redução da Taxa de Injeção em uma Dessulfuração em Painelas

Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

Com essa alteração operacional pode-se atingir a redução de 25 % no consumo de agente dessulfurante, conforme figura 31 (ARAÚJO et al., 2013).

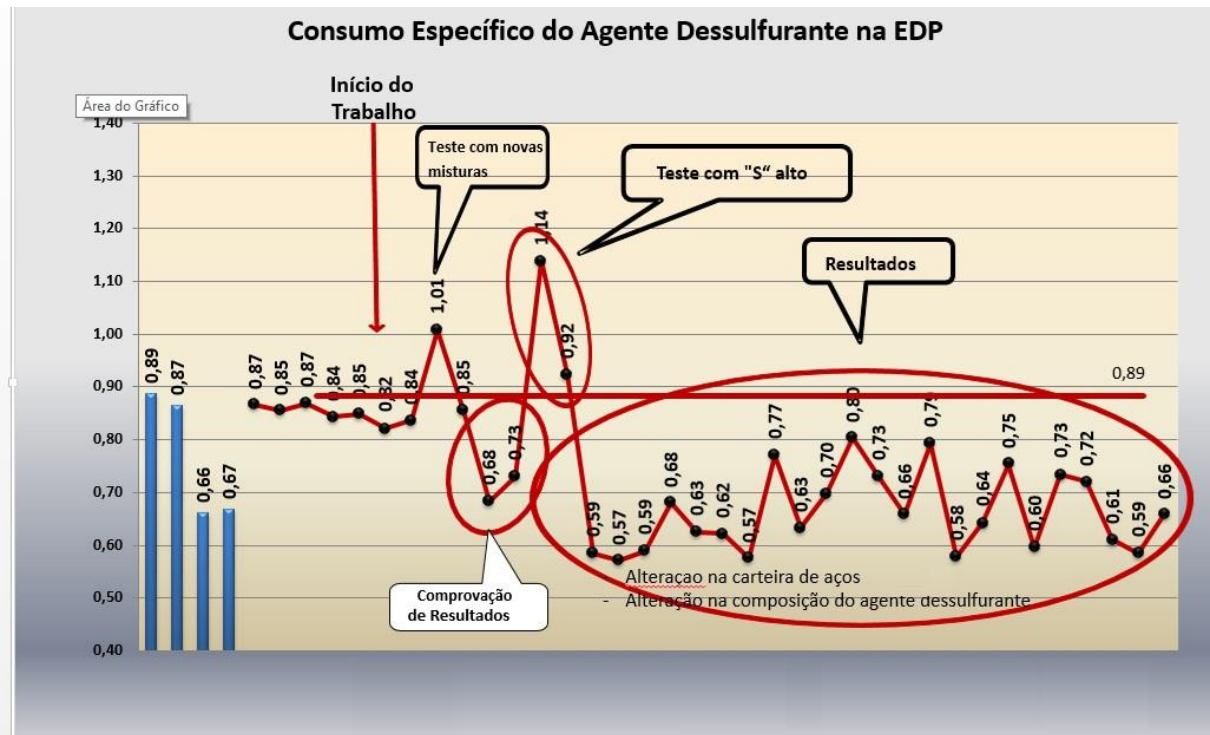


Figura 31: Consumo Específico do Agente Dessulfurante em uma Dessulfuração em Painelas

Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

Realizando a aplicação do conceito, do coeficiente cinético, relacionado ao K um processo de dessulfuração em painéis, calculamos da seguinte maneira:

$$\text{Teor de S} = \text{Teor de S inicial} \times e^{-kt} \quad (17)$$

Para o teor de S final S_f e inicial S_i , temos:

$$S_f = S_i \cdot e^{-kt}$$

$$\frac{S_f}{S_i} = e^{-kt}$$

$$\ln \left(\frac{S_f}{S_i} \right) = -kt$$

$$\ln \left(\frac{S_i}{S_f} \right) = kt$$

Como a vazão (Q) é o consumo (C) sobre o tempo de tratamento (t):

$$\ln \left(\frac{S_i}{S_f} \right) = k \cdot \frac{C}{Q} \quad (18)$$

Como a vazão é constante, podemos incluí-la na constante k, e desta forma chegamos ao cálculo do k que utilizamos normalmente para medir a eficiência da dessulfuração.

O teste 1, realizado em painéis de ferro gusa, foi utilizado uma vazão constante e a cada 4 minutos, retirado uma amostra, em tempo real, do metal que estava sendo dessulfurado.

Utilizando uma haste metálica de aproximadamente 8 metros de comprimento e diâmetro de 7 mm, foi fixado o amostrador com o bojo cerâmico e, de forma manual, imergido o mesmo no ferro gusa e assim, colotado as amostras.

Estas amostras foram analisadas no aparelho analisador de enxofre, LECO S230. Abaixo, na figura 32, podemos verificar um equipamento similar que fora utilizado na análise das amostras. O aparelho LECO S230, realiza a queima da

amostra coletada e através de uma célula de enxofre, com a calibração adequada, conforme procedimento do fabricante e gera o resultado em porcentual de enxofre.



Figura 32: Aparelho analisador de enxofre LECO CS230.

Fonte: Leco Corporation (2019).

A tabela 06, mostra os resultados do enxofre nos intervalos de tempo gerados pelo analisador de enxofre LECO S-230.

Tabela 6: Resultados – Teste 1.

Teste 1	Tempo (min)	Enxofre (%)
LECO S-230	0	0,01369
	4	0,01259
	8	0,00867
	12	0,00624
	16	0,00482
	20	0,00400
	22	0,00246
Enxofre Objetivado (%)		0,00200
Injeção Constante (Kg/min)		56
Material Injetado (Kg)		1246
Constante de Eficiência (K)		0,28
Quantidade de Ferro Gusa (ton)		205
Consumo Específico (Kg/ton)		6,04

Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

A figura 33, mostra o gráfico gerado da saturação do enxofre:

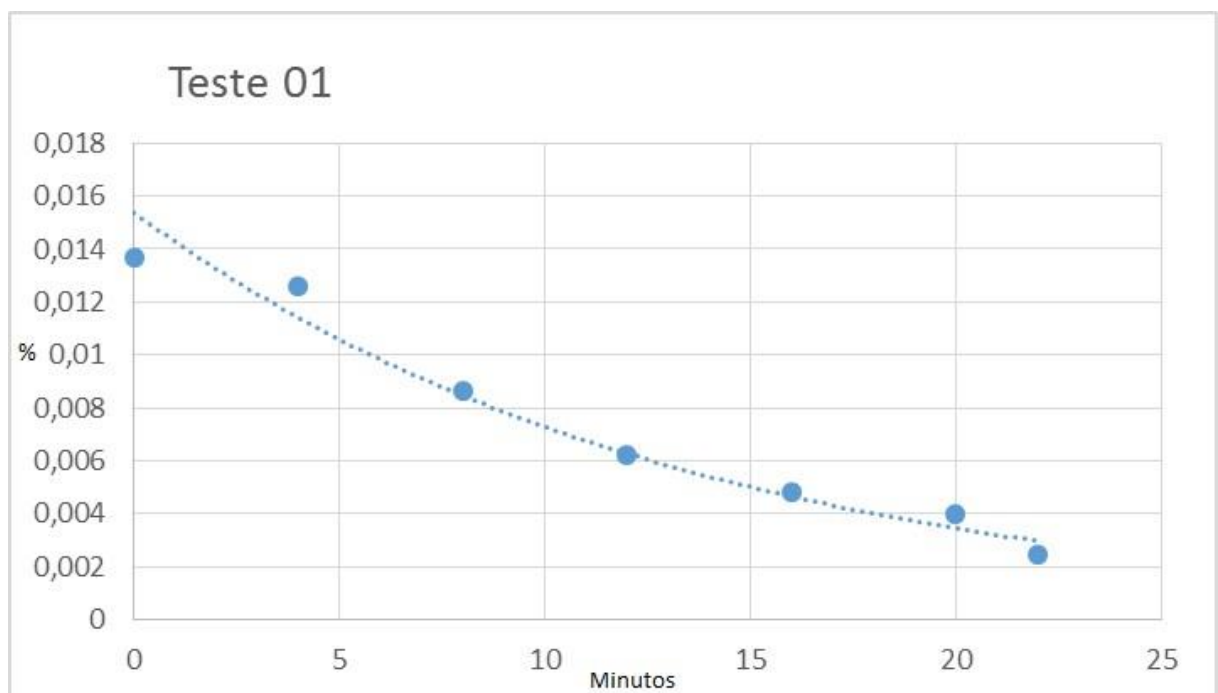


Figura 33: Redução do enxofre x tempo de tratamento – Vazão constante.

Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

No teste 2, foi realizado a variação da taxa de injeção, com o seguinte conceito:

- a) Início com um valor de taxa de injeção mais elevado, diante da oferta de enxofre no metal líquido e após injetados 50% do agente dessulfurante proposto;
- b) reduzir esta taxa de injeção visando a redução da velocidade de subida do agente dessulfurante para a escória e assim, possibilitando que o mesmo faça a reação com o enxofre dissolvido no banho metálico, que neste momento tende a estar com um percentual menor na panela.

Diante do conceito proposto, originou a tabela 07, referente ao Teste 2:

Tabela 7: Resultados – Teste 2.

Teste 2	Tempo (min)	Enxofre (%)
LECO S-230	0	0,01037
	4	0,00850
	8	0,00651
	12	0,004500
	16	0,00327
	20	0,00295
	22	0,00122
	26	0,00095
Enxofre Objetivado (%)		0,00200
Injeção Variável (Kg/min)		48
Material Injetado (Kg)		1239
Constante de Eficiência (K)		0,39
Quantidade de Ferro Gusa (ton)		200
Consumo Específico (Kg/ton)		6,08

Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

A Figura 34, mostra o gráfico gerado da saturação do enxofre:

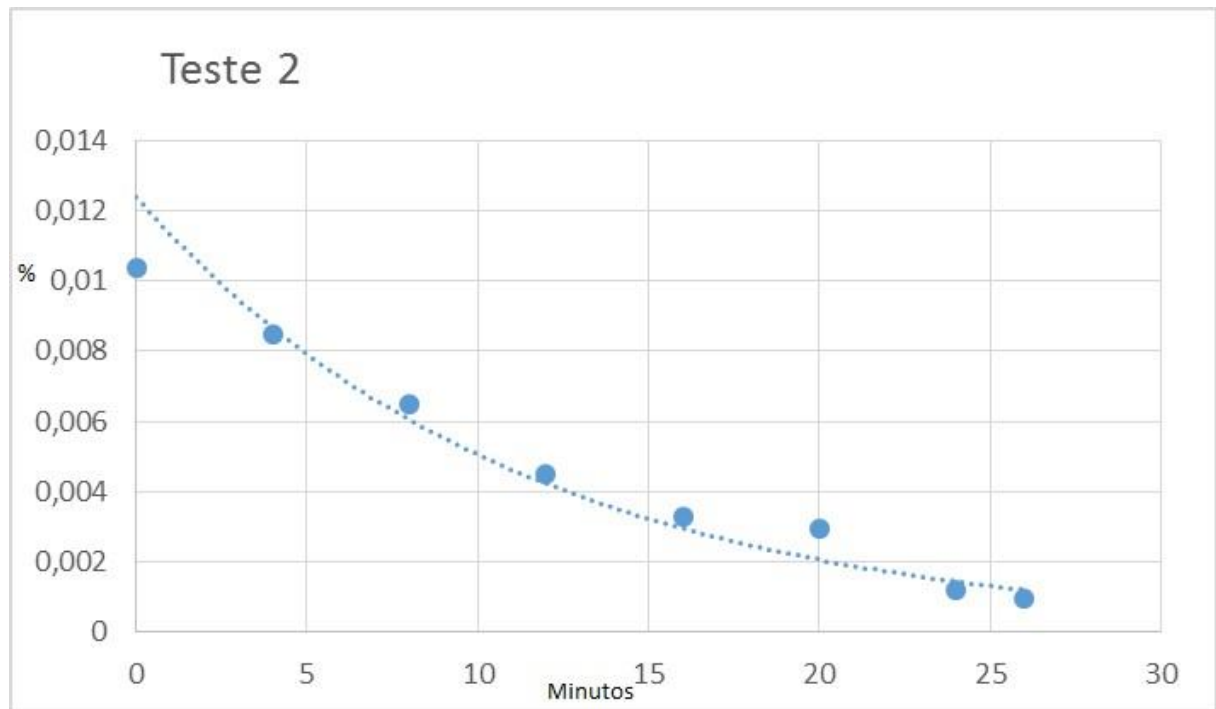


Figura 34: Redução do enxofre x tempo de tratamento – Vazão variável.

Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

Realizando um comparativo de eficiência do Teste 1 com o Teste 2, verificamos, conforme Tabela 08 abaixo, o valor do K maior no Teste 2.

Para esse comparativo, foi utilizado a fórmula (4).

Tabela 8: Eficiência do processo nos Testes de taxa de injeção.

Teste	K	Taxa de Injeção (Kg/min)
1	0,28	Constante
2	0,39	Variável

Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

Com este resultado, pode-se criar uma metodologia de processo, com pradonização, para aplicação na operação, visando esta melhora na eficiência e com isso, redução no consumo de agente dessulfurante.

Observa-se que, no Teste 2, a operação poderia ter interrompido o processo, no tempo de injeção de 21 minutos, aproximadamente, ou seja, o resultado objetivado do teor de enxofre, foi alcançado antes do tempo final, de 26 minutos. Com isso, teria-se um ganho na redução do agente dessulfurante injetado e menor tempo da panela no tratamento, liberando o metal mais rápido para a aciaria.

Analisando o resultado do fator K, constante de eficiência, nos Testes, podemos verificar que é possível reduzir a quantidade de dessulfurante a ser injetado, conforme Tabela 09 e, assim, tornar o processo de dessulfuração em painelas mais econômico, com ganho de eficiência, visto que, o agente dessulfurante é o maior responsável pelo custo do processo.

O Teste número 02, indica que com sua aplicação, pode-se vislumbrar a economia de até 33% no consumo de agente dessulfurante. Isso representa outros ganhos pois, há um menor tempo de tratamento e disponibilidade de ferro gusa à aciaria.

Tabela 9: Redução da quantidade de agente dessulfurante.

Teste	K	Taxa de Injeção (Kg/min)	(Kg/Ton) Real	Quant. real Injetada (Kg)	Quant. à Injetar Utilizando o Método (Kg)	(Kg/Ton) Previsto	Economia Prevista (%)
1	0,28	Const.	6,04	1246			
2	0,40	Variável	6,08	1239	823	4,11	33 %

Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

Conhecendo o custo em dólares por tonelada, para chegar a um tratamento que tem como objetivo final, um enxofre de 140 ppm, conforme verificamos na figura 12, da página 38, poderá considerar os valores da tabela 10, abaixo, com a utilização do conceito do Teste 2.

Tabela 10: Custo do processo aplicando o procedimento operacional (\$/ton).

S ppm	200	300	400	500	600	700	800	900
\$/ton	2,60	3,90	4,50	5,10	5,90	6,10	6,50	7,95
\$/ton Previsto	1,74	2,61	3,02	3,42	3,95	4,09	4,36	5,33

Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

A figura 35, nos mostra graficamente a tabela 08, onde pode-se visualizar o ganho com a aplicação do conceito do Teste 2.

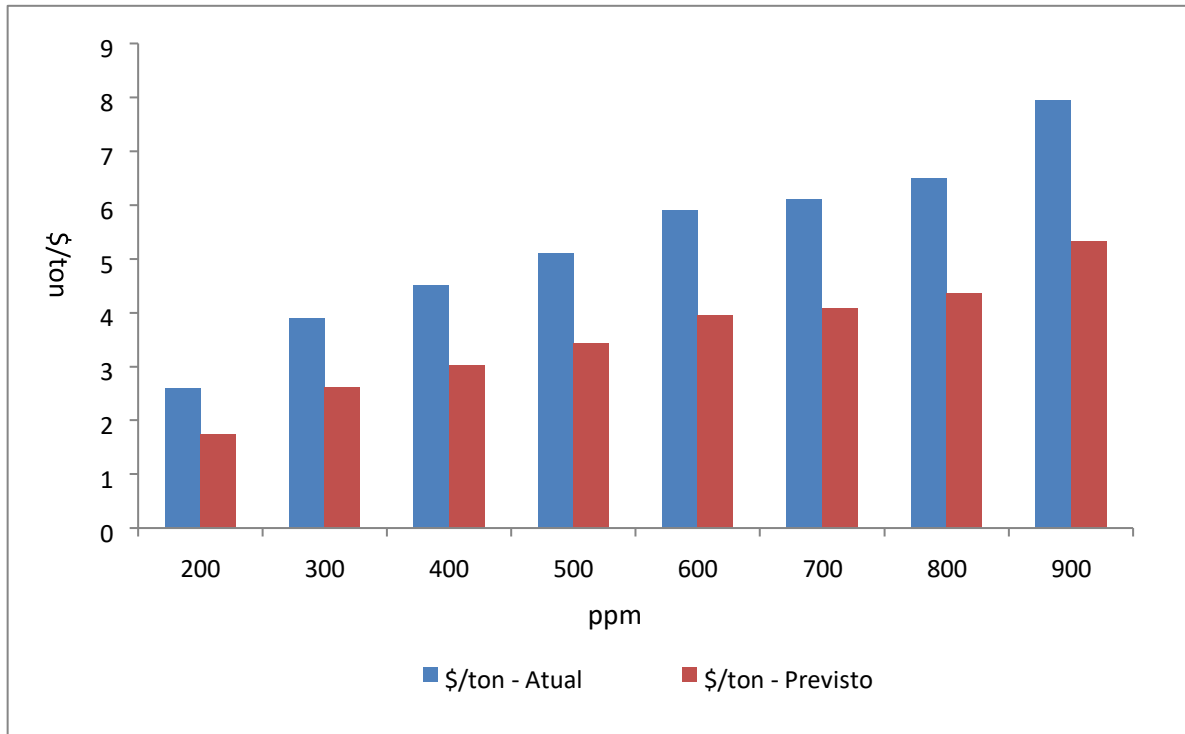


Figura 35: Custo do processo aplicando o procedimento operacional (\$/ton).

Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

Dentro do procedimento operacional atual, há uma tabela, que divide em 04 faixas a Taxa de Injeção, padronizadas, que operação utiliza, quanto ao tempo a ser utilizado no processo, correlacionando com a quantidade de agente dessulfurante a ser injetado, conforme Tabela 11, abaixo:

Tabela 11: Taxa de Injeção em função da quantidade de agente dessulfurante

Taxa de Injeção (Kg/min)	Agente Dessulfurante (kg)
50	Acima de 800
45	De 601 a 800
40	De 401 a 600
35	Até 400

Fonte: SGQ - Tecnosulfur S/A (2017).

Assim, dentro da linha de operação padrão atual e aplicando o conceito do Teste 2, foi desenvolvido uma planilha de Excel, para que a operação possa inserir a quantidade de material calculada para injetar. Com os dados da Taxa de Injeção, pode-se visualizar em qual momento da injeção será feito a diminuição da taxa, ou seja, a variação.

O objetivo é começar com uma Taxa de Injeção mais elevada e, após 50% do agente dessulfurante injetado, diminuir o valor da taxa, para alcançar uma melhor eficiência no processo, conforme demonstrado no Teste 2.

A padronização estará conceituada da seguinte forma: o processo sempre deve terminar com a Taxa de Injeção mínima permitida pelo sistema – 35 kg/min (esse valor pode ser alterado conforme a planta que será utilizado o conceito). Trabalhar com uma Taxa de Injeção menor que o valor permitido do sistema, pode causar parada do equipamento, em função de obstrução da lança refratária.

A figura 36, mostra a planilha criada, a qual foi chamada de Auto Tabela de Dessulfuração.

Auto-Tabela de dessulfuração de gusa						
Quant. calculada pelo Supervisório - Ca		Kg		1739	50 % da Injeção 870 Kg	
Vazão normal de Injeção - No		Kg/min		50	< >	
Tempo normal de Dessulfuração - N		(min)		35		
Auto-Tabela de Dessulfuração						
Quant. calculada pelo Supervisório - C		Kg		1739		
% do Agente a Dessulfurar				Tempo de Dessulfuração		
% CaC2	Kg CaC2	Total Inje.		Vazão (Kg/min)	Tempo (min)	
21	< >	365	365	60	< >	6
21	< >	365	730	60	< >	6
21	< >	365	1096	50	< >	7
24	< >	417	1513	45	< >	9
13	< >	226	1739 Kg	35	< >	6
100	Total Inj.	1739		Tempo	35	minutos

Figura 36: Auto Tabela de Dessulfuração. Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

7. CONCLUSÃO

Com base nos dados obtidos no presente trabalho pode-se concluir que:

- Os resultados, após análises das 02 regiões da amostra são semelhantes, quanto ao mecanismo de reação do carbureto de cálcio no processo de dessulfuração do ferro gusa líquido.
- Observamos carbono que forma o carbureto de cálcio, tão logo entram em contato com o ferro gusa líquido, eles se dissociam do cálcio, liberando o mesmo para o processo de dessulfuração. Aparentemente, ocorre uma vaporização do carbono e o mesmo deixa o cálcio livre para atuar na formação do sulfeto de cálcio (CaS).
- Foi confirmado a grande afinidade do enxofre com o cálcio, mostrando assim a boa eficiência do carbureto de cálcio como fonte de cálcio para o processo de dessulfuração de gusa líquido.
- Como a simulação nos mostra que o excesso de CaC_2 ficou na escória, pode ser que não tenha CaC_2 no banho metálico. Pois, parte do CaC_2 atua como agente desoxidante e dessulfurante, com o excesso partindo para a escória, ficando sólido nesta.
- Com este estudo do mecanismo de reação do carbureto de cálcio, conhecendo o comportamento no processo de dessulfuração de gusa, permiti-se criar um procedimento operacional, visando o aumento de eficiência do processo e redução de custos pois, possibilita a diminuição da quantidade de agente dessulfurante a injetar.
- A alteração da metodologia operacional, visualizada no Teste 2, se comparado com o comportamento do Teste 1 (rotina atual), conclui-se uma melhor eficiência pois, gera a possibilidade de diminuição da quantidade de agente dessulfurante a injetar, uma vez que a constante de eficiência aumenta com a redução da Taxa de Injeção.
- O resultado alcançado no Teste 2, sinaliza uma redução no consumo de agente dessulfurante em próximo a 33%. O que poderá ser confirmado, com o aumento do banco de dados com a implantação da Auto Tabela de Dessulfuração. E

mesmo com essa redução de consumo, sinalizada, mostra a tendência do alcance do resultado final esperado.

- A diminuição da quantidade de agente dessulfurante a injetar, poderá acarretar também, alguns outros ganhos: disponibilidade de ferro gusa dessulfurado para a aciaria, pois reduz o tempo de tratamento da panela; diminuição no consumo do gás de arraste – N_2 ; redução do desgaste da lança refratária e diminuição do volume de escória gerado.

- Há a possibilidade também de ganhos no processo operacional quanto a adição do carbureto de cálcio pois, conhecendo o mecanismo de reação, pode-se atuar na metodologia do processo buscando as melhores práticas.

8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- ACIARIA – DESSULFURAÇÃO. Disponível em: <<https://docslide.com.br/documents/aciaria-dessulfuracao.html>>. Acesso em: 12 jul. 2018.
- AGUIAR, F. N. **Utilização de misturas dessulfurantes à base de resíduo proveniente do corte de mármore.** Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Vitória, 2011.
- ARAÚJO, C. M. S.; MELO, A. D.; AZEVEDO, D. R. **Melhoria na eficiência da dessulfuração em painéis CSN-UPV através de alterações na taxa de injeção do agente dessulfurante.** 44º Seminário de Aciaria – Internacional – ABM, AraxáMG, 2013.
- BRUCKNER, C.; KLUGE, J. **Steelmaking: Cleaner Hot Metal: Comparison of hotmetal desulfurization technologies.** *Metals Magazine: Innovation and technology for the metals industry*, n. 1, p. 45, January 2014. Disponível em: <https://www.primetals.com/fileadmin/user_upload/metalsmagazine/2014_01/017_Metals-Magazine-1-2014_Life-cycle-Partner.pdf>. Acesso em: 05 dez. 2019.
- CARBIDE in co-injection with magnesium in Usiminas. 41º Steelmaking Seminar, International, Resende, 2010.
- COSTA E SILVA, A. L. V. da. **Enxofre e Dessulfuração.** 1998. Disponível em: <<https://www.equilibriumtrix.net/parte9.pdf>>. Acesso em: 31 jul. 2019
- EFICIÊNCIA na dessulfuração. **Revista ABM – Metalurgia, Materiais & Mineração**, v. 69, 2013.
- FACTSAGE. Disponível em: <<http://www.factsage.com/>>. Acesso em: 21 jun. 2019.
- FILHO, A. C. P. C.; ARAÚJO, T.C. S.; ALVES, H. A.; VIANA, J. F. **Evaluation of the use of sulphurizing agent based on calcium.** 41º Seminário de Aciaria Internacional, Resende, 2010.
- FREIBMUTH, Alfred. **Die Entschwefelung von Roheisen: eine bibliographische Studie.** Tisnov, Czech Republic: Almamet, 2004.
- HESSEL-JAN; ROB BOOM. **Development of a reactor model of hot metal desulphurisation on an industrial scale.** 3rd International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking, 8-11 June 2008, Lulea, Sweden.
- IRON & STEEL TECHNOLOGY. **Desulfurization strategies in oxygen steelmaking.** April, 2013.
- JÚNIOR, J. A. M. R.; CUNHA, R. C.; SANTOS, M.; PAIXÃO, G. **Estudo da dessulfuração da liga ferroníquel através da injeção de agente dessulfurante com a tecnologia tecnosulfur no refino metalúrgico.** 38º Seminário de Aciaria, Internacional, Belo Horizonte, 2007.

KITAMURA, S-Y. **HOT METAL PRETREATMENT**. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan, 2014.

KUTTNER NEWS. **Estratégias de dessulfuração na fabricação de aço com oxigênio**. Informativo Trimestral, Contagem, 2014.

LAMAT (Laboratório de Ensaios e Análises em Materiais). **RELATÓRIO de Microscopia Eletrônica de Varredura – Relatório de Análise N° 10074/2018**. SENAI. FIEMG, Itáúna-MG, 2018.

LECO Corporation. Disponível em: <<http://www.usbioecuador.com/descargas/lecoinorganica/CS230-c.pdf>>. Acesso em: 02 ago. 2019.

LINDSTROM, D.; NORTIER, P.; SICHEN, D. **Functions of Mg and Mg-CaO mixtures in hot metal desulphurization**. Steel Reserarch International, 84, 2013.

MAGNELÖV, M. **Iron losses during desulphurisation of hot metal**. Lulea University of Techonology – Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering – Division of Minerals an Metallurgical Engineering – SE-971 87 Luleá – Sweden, 2014.

MPT EDIÇÃO BRASILEIRA. **Metalurgia, Processos e Tecnologia**, edição brasileira, 2014. Rio de Janeiro.

MPT EDIÇÃO BRASILEIRA. Pré-tratamento eficiente de gusa líquido para satisfazer a demanda de baixos teores de enxofre e fósforo. **Metalurgia, Processos e Tecnologia**, edição brasileira, n. 2, novembro de 2016. Rio de Janeiro. p. 8-18.

NAKAI, Y.; KIKUCHI, N.; MIKI, Y.; KISHIMOTO, Y.; ISAWA, T.; KAWASHIMA, T. **Hot metal desulfurization behavior with dolomite flux**. ISIJ International, v. 53, n. 6, p. 1020-1027, 2013.

SGQ (Sistema de Gestão da Qualidade). **PO 004 – PREPARAÇÃO E INJEÇÃO DE AGENTES DESSULFURANTES – REVISÃO: 10**. Tecnosulfur S/A, Volta Redonda, 2017.

SILVA, M. A. **Avaliação da utilização de agentes dessulfurantes a base de carbureto de cálcio contendo sodalita em substituição à fluorita em carro torpedo**. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

SILVA, S. N.; VERNILLI, F.; JUSTUS, S. M.; SANTOS, C. M.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; LOPES, J. M. G.; ALMEIDA, B. V. **Selection of desulfurizing agents and optimization of operational variables in hot metal desulfurization**. Steel Research, 2012.

VIANA, J. F.; FILHO, J. E. F. C.; NASCIMENTO, A. J. **Dessulfuração de gusa líquido utilizando agente dessulfurante à base de carbureto de cálcio e magnésio metálico**. Contribuição técnica ao 45º Seminário de Aciaria, Internacional, Porto Alegre, 2014.

VIANA, J. F; COSTA, S. L. S; PRENAZZI, A.; LEE, D. C. **Hot metal desulfurization by CaO-Mg co-injection in Usiminas steel shop 2.** STEELMAKING Conference Proceedings, 1999.

YANG, A. **A pre-study of hot metal desulphurization.** Department of Materials Science and Engineering. Royal Institute of Technology, SE-1044 Stockholm, Sweden, 2012.

ANEXO – Relatório de Microscopia Eletrônica de Varredura



RELATÓRIO DE ANÁLISE N°: 10074/2018

Solicitante: Tecnosulfur Sistema de Tratamento de Metais Líquido S/A
Endereço: Rua Primeiro de Junho, 2000 – Vale das Palmeiras – Sete Lagoas – MG - CEP 35.701-820
Material: Amostra para análise
Identificação do Cliente: Amostra Não Polida

Estes resultados referem-se exclusivamente a(s) amostra(s) enviada(s) pelo solicitante

1 – Amostra


A amostra foi enviada pelo cliente com a identificação acima.

2 – Equipamentos

- Microscópio eletrônico por varredura – JEOL – JSM-6510LV.
 - Microsonda EDS Thermo Scientific UltraDry.

3 – Parâmetros de Análise

A amostra foi fixada em um suporte metálico. Foram realizadas imagens, análises químicas semiquantitativa por espectrometria por dispersão de energia (EDS) e mapeamento químico em algumas regiões da amostra, conforme solicitação do cliente.

Recepção	14/09/2018	Analista	Responsável
Realização	14/09/2018		
Emissão	19/09/2018	Arlei Fernando Pereira Laboratorista	Arlei Fernando Pereira Laboratorista

Responsável Técnico LAMAT: João Pousa Alves Filho, CREA-MG 0000168139D

SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi
 Rua Lília Antunes, 99 - Bairro Nogueira Machado - CEP: 35680-270
 Itaúna - MG - Fone: (37) 3249-2400



SENAI FIEMG

Laboratório de Ensaios e Análises em Materiais - LAMAT

Relatório de Microscopia Eletrônica de Varredura

RELATÓRIO DE ANÁLISE N°: 10074/2018

4- Imagens

Foram registradas 02 imagens na região de interesse. Os parâmetros de análise encontram-se nas respectivas imagens.

4.1 Região 01

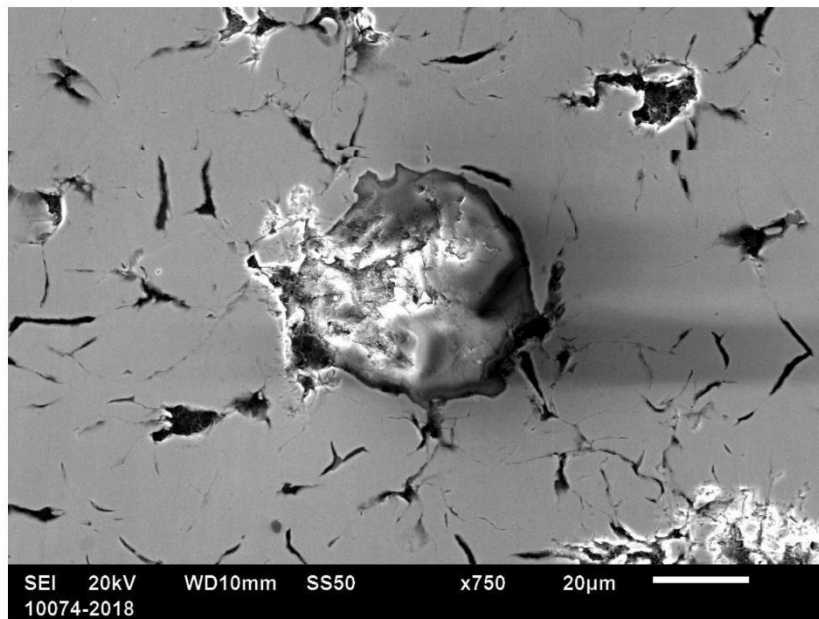


Figura 01: Região 01 – Ampliação: 750X

	Recepção	14/09/2018	Analista	Responsável
	Realização	14/09/2018		<i>Arlei Fernando Pereira</i>
	Emissão	19/09/2018	Arlei Fernando Pereira Laboratorista	Arlei Fernando Pereira Laboratorista

Responsável Técnico LAMAT: João Pousa Alves Filho, CREA-MG 0000168139D

SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi

Rua Lília Antunes, 99 - Bairro Nogueira Machado - CEP: 35680-270

Itaúna - MG - Fone: (37) 3249-2400

Página 2 de 13



SENAI FIEMG

Laboratório de Ensaio e Análises em Materiais - LAMAT

Relatório de Microscopia Eletrônica de Varredura

RELATÓRIO DE ANÁLISE N°: 10074/2018

4.2 Região 02

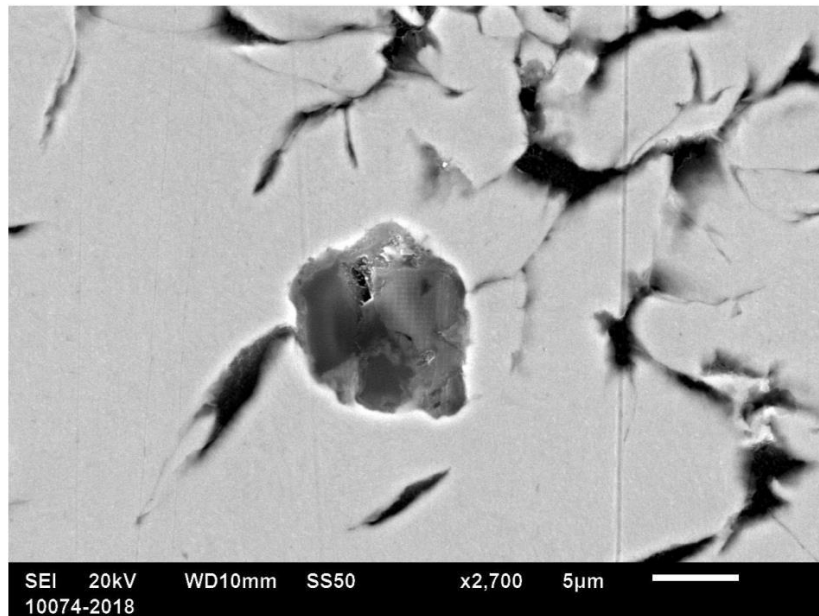


Figura 02: Região 02 – Ampliação: 2700X

Recepção	14/09/2018	Analista	Responsável
Realização	14/09/2018		<i>Arlei Fernando Pereira</i>
Emissão	19/09/2018	Arlei Fernando Pereira Laboratorista	Arlei Fernando Pereira Laboratorista

Responsável Técnico LAMAT: João Pousa Alves Filho, CREA-MG 0000168139D

SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi
 Rua Lília Antunes, 99 - Bairro Nogueira Machado - CEP: 35680-270
 Itaúna - MG - Fone: (37) 3249-2400
 Página 3 de 13



Laboratório de Ensaios e Análises em Materiais - LAMAT

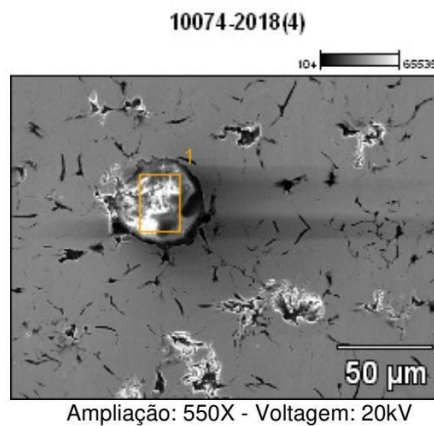
Relatório de Microscopia Eletrônica de Varredura

RELATÓRIO DE ANÁLISE Nº: 10074/2018

5 – Resultados de microanálise

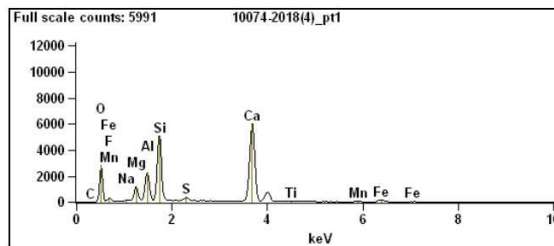
Os resultados encontram-se abaixo da imagem


5.1 – Região 01



Composição Química (% elementos)

	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Mn	Fe
10074-2018(4)_pt1	0.15	40.16	1.54	0.19	3.52	6.18	14.99	0.93	29.25	0.22	0.48	2.38



Recepção	14/09/2018	Analista	Responsável
Realização	14/09/2018		
Emissão	19/09/2018	Arlei Fernando Pereira Laboratorista	Arlei Fernando Pereira Laboratorista

Responsável Técnico LAMAT: João Pousa Alves Filho, CREA-MG 0000168139D

SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi
 Rua Lilia Antunes, 99 - Bairro Nogueira Machado - CEP: 35680-270
 Itaúna - MG - Fone: (37) 3249-2400
 Página 4 de 13

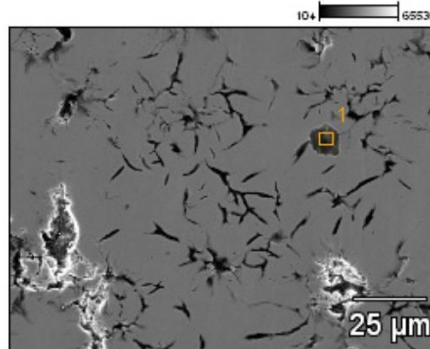


Relatório de Microscopia Eletrônica de Varredura

RELATÓRIO DE ANÁLISE N°: 10074/2018

5.2 – Região 02

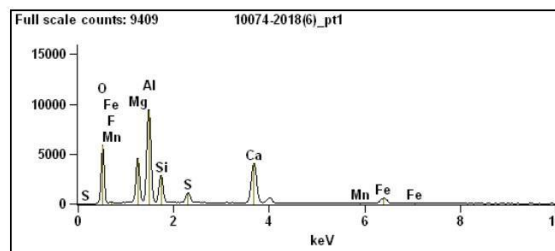
10074-2018(6)



Ampliação: 850X - Voltagem: 20kV

Composição Química (% elementos)

	O	F	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe
10074-2018(6)_pt1	41.06	0.00	9.50	19.43	6.92	2.55	14.65	0.34	5.56



Recepção 14/09/2018

Analista

Responsável

Realização 14/09/2018

Emissão 19/09/2018

Arlei Fernando Pereira
Laboratorista

Arlei Fernando Pereira
Laboratorista

Responsável Técnico LAMAT: João Pousa Alves Filho, CREA-MG 0000168139D

SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi

Rua Lília Antunes, 99 - Bairro Nogueira Machado - CEP: 35680-270

Itaúna - MG - Fone: (37) 3249-2400

Página 5 de 13

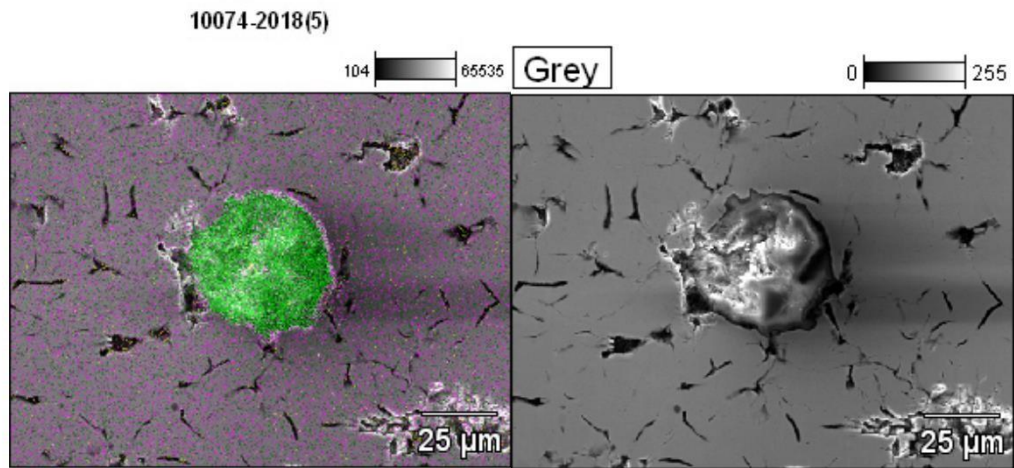


RELATÓRIO DE ANÁLISE N°: 10074/2018

6- Mapeamento Químico

Foi realizado mapeamento químico em 02 regiões da amostra, conforme orientação do cliente.

6.1 Região 01



Ampliação: 750X - Voltagem: 20kV

Recepção	14/09/2018	Analista	Responsável
Realização	14/09/2018		<i>Arlei Fernando Pereira</i>
Emissão	19/09/2018	Arlei Fernando Pereira Laboratorista	Arlei Fernando Pereira Laboratorista

Responsável Técnico LAMAT: João Pousa Alves Filho, CREA-MG 0000168139D

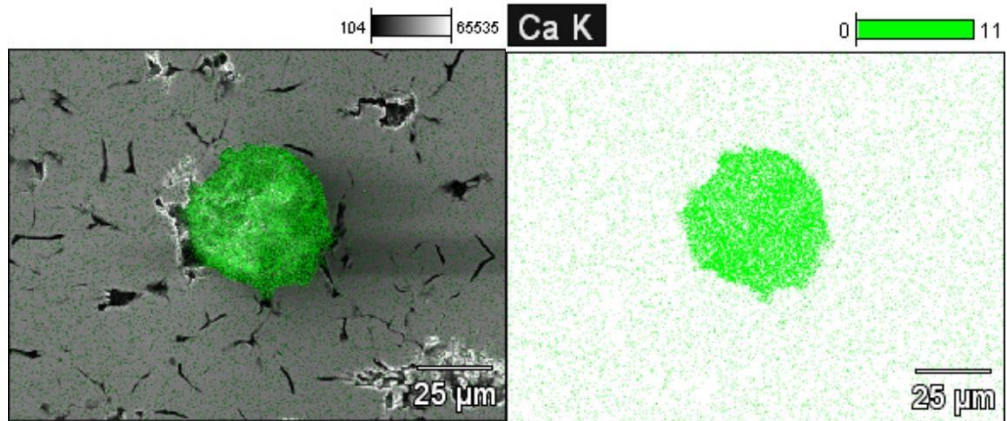
SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi
 Rua Lilia Antunes, 99 - Bairro Nogueira Machado - CEP: 35680-270
 Itaúna - MG - Fone: (37) 3249-2400
 Página 6 de 13



Relatório de Microscopia Eletrônica de Varredura

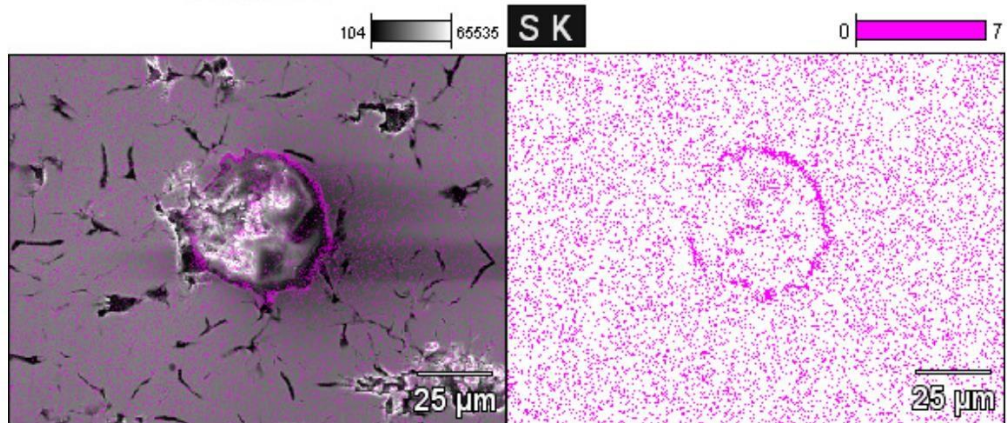
RELATÓRIO DE ANÁLISE Nº: 10074/2018

10074-2018(5)



Regiões com concentrações de cálcio

10074-2018(5)



Regiões com concentrações de enxofre

	Recepção	14/09/2018	Analista	Responsável
	Realização	14/09/2018		<i>Arlei Fernando Pereira</i>
	Emissão	19/09/2018	Arlei Fernando Pereira Laboratorista	Arlei Fernando Pereira Laboratorista

Responsável Técnico LAMAT: João Pousa Alves Filho, CREA-MG 0000168139D

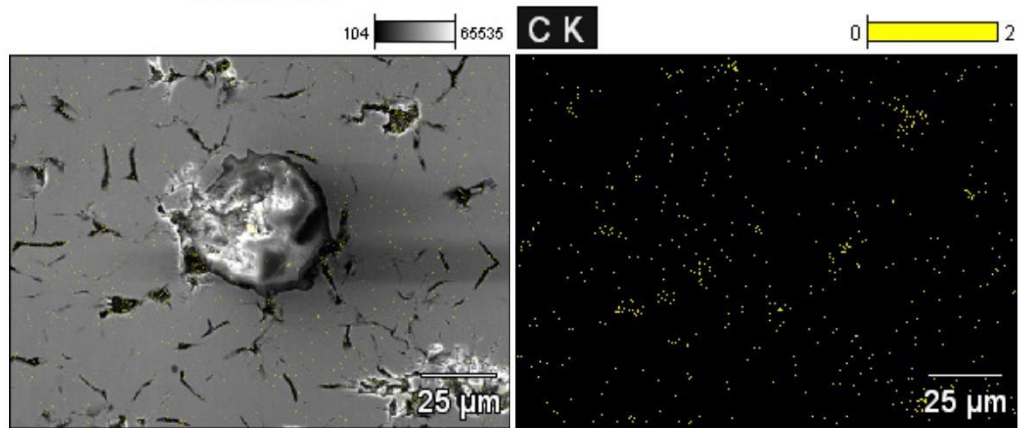
SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi
 Rua Lília Antunes, 99 - Bairro Nogueira Machado - CEP: 35680-270
 Itaúna - MG - Fone: (37) 3249-2400
 Página 7 de 13



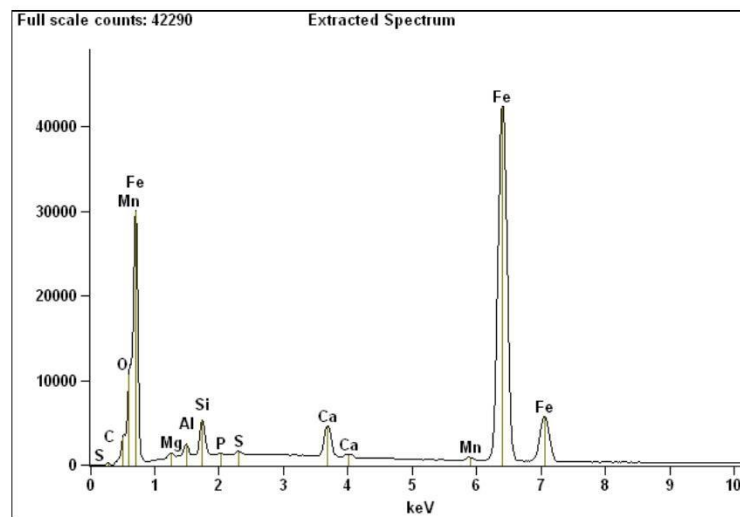
Relatório de Microscopia Eletrônica de Varredura

RELATÓRIO DE ANÁLISE N°: 10074/2018

10074-2018(5)



Regiões com concentrações de carbono



Recepção	14/09/2018	Analista	Responsável
Realização	14/09/2018		<i>Arlei Fernando Pereira</i>
Emissão	19/09/2018	Arlei Fernando Pereira Laboratorista	Arlei Fernando Pereira Laboratorista

Responsável Técnico LAMAT: João Pousa Alves Filho, CREA-MG 0000168139D

SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi
 Rua Lilia Antunes, 99 - Bairro Nogueira Machado - CEP: 35680-270
 Itaúna - MG - Fone: (37) 3249-2400
 Página 8 de 13



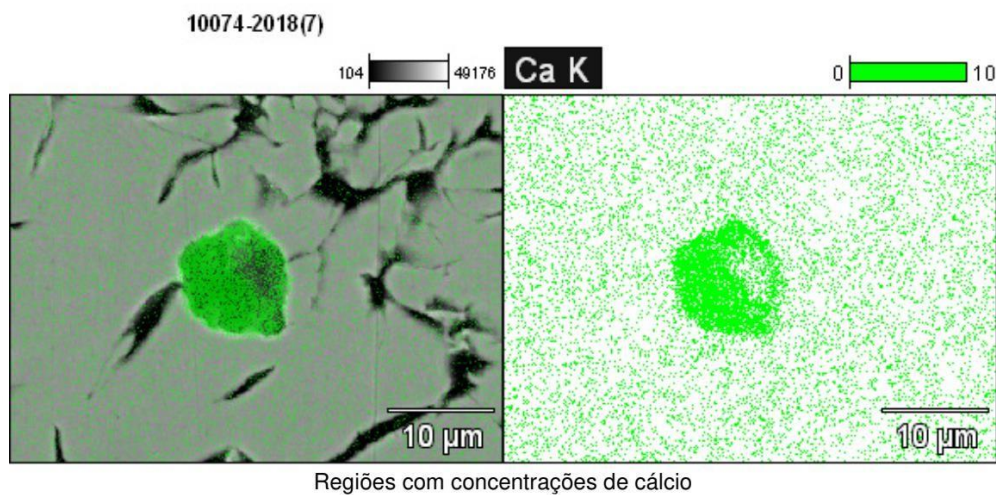
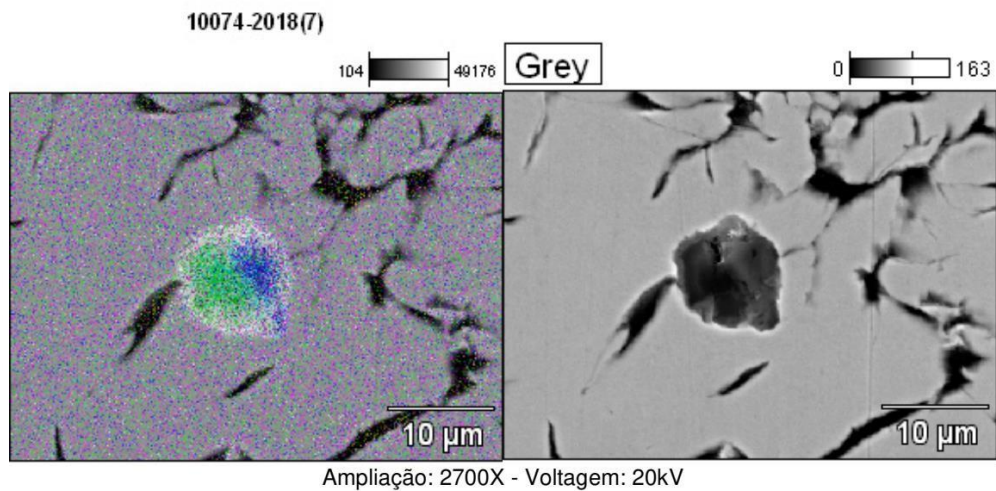
SENAI FIEMG

Laboratório de Ensaios e Análises em Materiais - LAMAT

Relatório de Microscopia Eletrônica de Varredura

RELATÓRIO DE ANÁLISE Nº: 10074/2018

6.2 Região 02



	Recepção	14/09/2018	Analista	Responsável
	Realização	14/09/2018		<i>Arlei Fernando Pereira</i>
	Emissão	19/09/2018	Arlei Fernando Pereira Laboratorista	Arlei Fernando Pereira Laboratorista

Responsável Técnico LAMAT: João Pousa Alves Filho, CREA-MG 0000168139D

SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi

Rua Lilia Antunes, 99 - Bairro Nogueira Machado - CEP: 35680-270

Itaúna - MG - Fone: (37) 3249-2400

Página 9 de 13



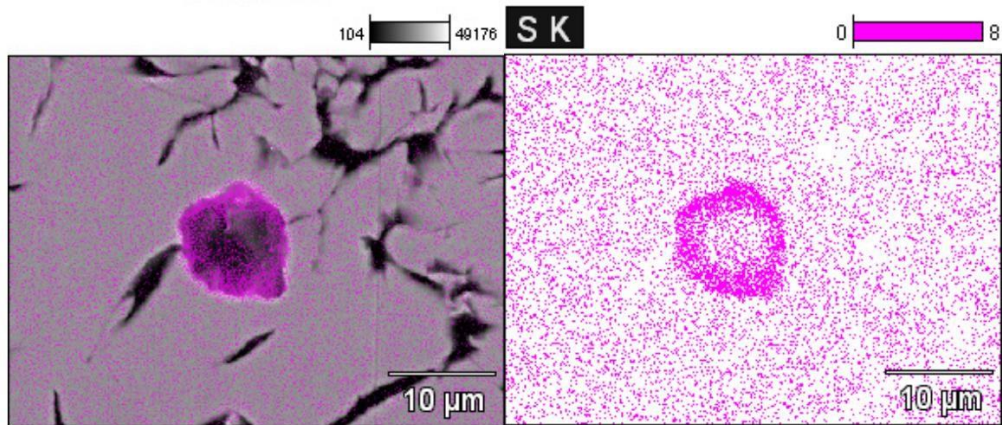
SENAI FIEMG

Laboratório de Ensaios e Análises em Materiais - LAMAT

Relatório de Microscopia Eletrônica de Varredura

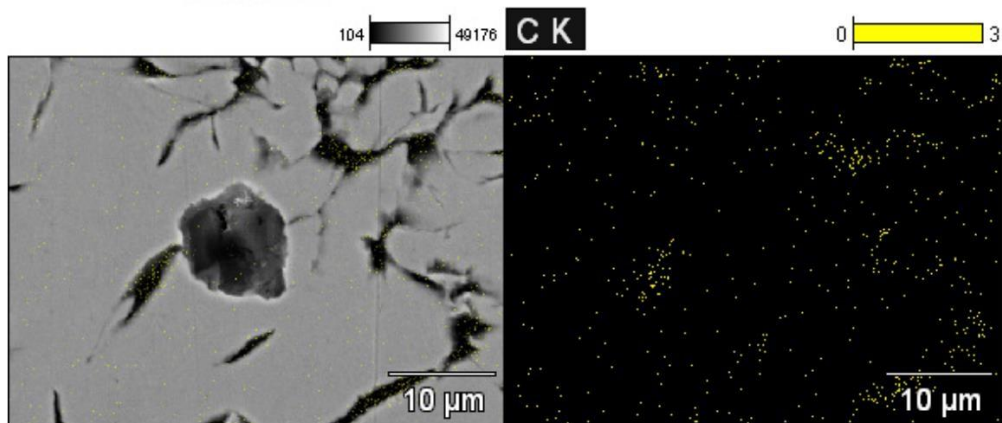
RELATÓRIO DE ANÁLISE N°: 10074/2018

10074-2018(7)



Regiões com concentrações de enxofre

10074-2018(7)



Regiões com concentrações de carbono

	Recepção	14/09/2018	Analista	Responsável
	Realização	14/09/2018		<i>Arlei Fernando Pereira</i>
	Emissão	19/09/2018	Arlei Fernando Pereira Laboratorista	Arlei Fernando Pereira Laboratorista

Responsável Técnico LAMAT: João Pousa Alves Filho, CREA-MG 0000168139D

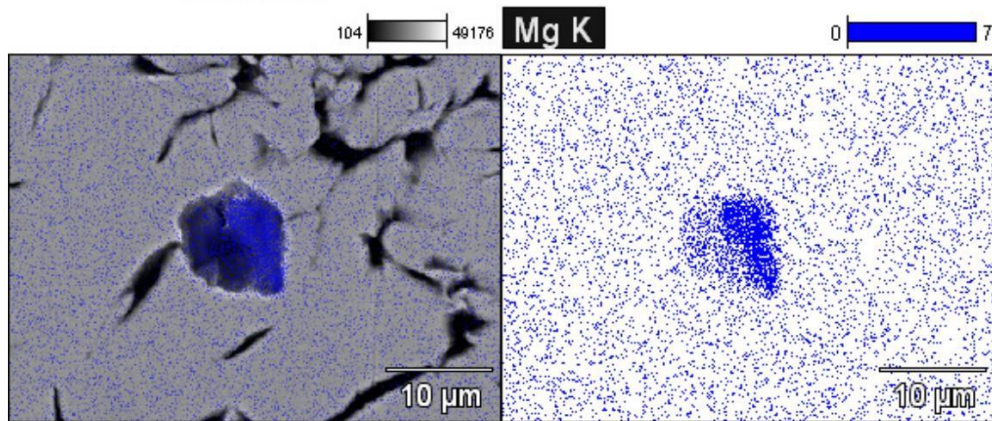
SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi
 Rua Lília Antunes, 99 - Bairro Nogueira Machado - CEP: 35680-270
 Itaúna - MG - Fone: (37) 3249-2400
 Página 10 de 13




Relatório de Microscopia Eletrônica de Varredura

RELATÓRIO DE ANÁLISE Nº: 10074/2018

10074-2018(7)

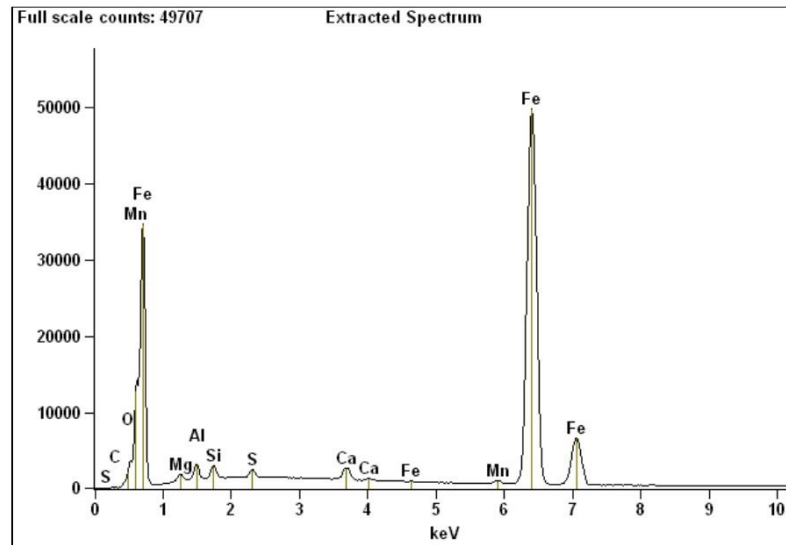


Regiões com concentrações de magnésio

Recepção	14/09/2018	Analista	Responsável
Realização	14/09/2018		
Emissão	19/09/2018	Arlei Fernando Pereira Laboratorista	Arlei Fernando Pereira Laboratorista

Responsável Técnico LAMAT: João Pousa Alves Filho, CREA-MG 0000168139D

SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi
 Rua Lilia Antunes, 99 - Bairro Nogueira Machado - CEP: 35680-270
 Itaúna - MG - Fone: (37) 3249-2400
 Página 11 de 13


Relatório de Microscopia Eletrônica de Varredura
RELATÓRIO DE ANÁLISE N°: 10074/2018

Recepção 14/09/2018

Analista
Responsável
Realização 14/09/2018

Emissão 19/09/2018

 Arlei Fernando Pereira
Laboratorista

 Arlei Fernando Pereira
Laboratorista

Responsável Técnico LAMAT: João Pousa Alves Filho, CREA-MG 0000168139D
SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi

Rua Lília Antunes, 99 - Bairro Nogueira Machado - CEP: 35680-270

Itaúna - MG - Fone: (37) 3249-2400

Página 12 de 13




RELATÓRIO DE ANÁLISE Nº: 10074/2018

7 Observações

- A soma dos resultados dos elementos detectados totaliza 100%;
- Os elementos H, Li, Be, He, Ne, Ar, Kr, Xe, e Rn, não são detectáveis por este método;
- As análises foram acompanhadas pelo cliente;
- O Laboratório de MEV / EDS não emite parecer conclusivo sobre as amostras analisadas;
- Alguns elementos podem sofrer interferência (intensificação ou absorção de massa), conforme apresentado na tabela a seguir.

TABELA I - INTERFERENTES

Elementos	Interferente(s)	Elementos	Interferente(s)	Elementos	Interferente(s)
N	Ti	Ti	Ba,N	Zr	P
O	V,Cr	V	Ti,Cr,O	Mo	S, Pb
F	Fe	Cr	V,O	Cd	K
Na	Zn	Mn	Cr	Ba	Ti
Si	Rb,Sr,Ta,W	Fe	Mn,F	Ta	Si, Rb
P	Zr	Zn	Na	W	Si, Sr
S	Mo,Pb	Rb	Si,Ta,W	Pb	S, Mo
K	Cd,In	Sr	Si,Ta,W	--	--

Recepção	14/09/2018	Analista	Responsável
Realização	14/09/2018		
Emissão	19/09/2018	Arlei Fernando Pereira Laboratorista	Arlei Fernando Pereira Laboratorista

Responsável Técnico LAMAT: João Pousa Alves Filho, CREA-MG 0000168139D

SENAI Itaúna CETEF Marcelino Corradi
 Rua Lília Antunes, 99 - Bairro Nogueira Machado - CEP: 35680-270
 Itaúna - MG - Fone: (37) 3249-2400
 Página 13 de 13