

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ENGENHARIA METALÚRGICA

ISABELA FERNANDES DANTAS VASCONCELLOS

Análise da capacidade de dessulfuração de gusa líquido de misturas contendo resíduos do sistema de despoeiramento proveniente da produção de alumínio primário (processo Hall-Heroult)

ISABELA FERNANDES DANTAS VASCONCELLOS

Análise da capacidade de dessulfuração de gusa líquido de misturas contendo resíduos do sistema de despoeiramento proveniente da produção de alumínio primário (processo Hall-Heroult)

Trabalho de formatura apresentado ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Área de Concentração:
Engenharia de Metalúrgica

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Frederico
Bernardo Lenz e Silva

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

Vasconcellos, Isabela

Análise da capacidade de dessulfuração de gusa líquido de misturas contendo resíduos do sistema de despoeiramento proveniente da produção de alumínio primário (processo Hall-Heroult) / I. Vasconcellos -- São Paulo, 2019. p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Dessulfuração 2.Hall-Heroult 3.Gusa 4.Enxofre 5.Capacidade de enxofre I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer o meu orientador, Prof. Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva, e o Prof. Dr. Flávio Beneduce, por todo o apoio e orientação, não só durante a realização desse trabalho, mas também durante toda a minha graduação. Gostaria também de agradecer ao aluno de mestrado Vitor e ao técnico do laboratório Rubens pela paciência e disposição a me ajudar, mesmo com um tempo tão curto.

Gostaria de agradecer aos meus pais, Maria das Graças Fernandes Dantas e Agnaldo Ribeiro de Vasconcellos. Vocês são a minha base e a minha força. Vocês me deram todas as ferramentas que me levaram até aqui, então é a vocês que eu dedico essa minha grande conquista. O meu mais sincero e profundo obrigado.

Agradeço também aos meus irmãos Rodrigo e Maria Eduarda. A simples existência de vocês na minha vida me inspira. Agradeço, em especial, o meu irmão Thiago, que há poucos anos também se formou engenheiro pela Escola Politécnica. Sem você, eu jamais teria chegado onde estou. Obrigada por me mostrar o caminho quando tudo parecia perdido. Obrigada por ser o meu exemplo de foco e dedicação. Obrigada pelas broncas e pelos conselhos que me trouxeram até aqui.

Não posso deixar também de agradecer ao Centro Moraes Rego e a todas as pessoas que já fizeram parte desse centro acadêmico. O apoio de vocês foi essencial para mim durante todos esses anos que enfrentamos juntos. Vocês são o melhor presente a faculdade me deu.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica	2
2.1. Processo Hall-Heroult.....	2
2.2. Dessulfuração.....	5
2.2.1. Reação com aditivos metálicos	5
2.2.2. Reação com aditivos compostos	8
2.2.3. Reação com escórias	11
2.3. Dessulfuração de gusa e aço	17
3. Objetivos.....	20
4. Materiais e Métodos	20
4.1. Materiais utilizados	20
4.2. Cálculo da composição da escória	22
4.2.1. Aproximação de composição àquela encontrada na literatura	23
4.2.2. Cálculo da capacidade de enxofre.....	23
4.2.3. Determinação de composição pelo diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaO}$	24
4.2.4. Simulação de reação de dessulfuração utilizando composições determinadas pelo diagrama ternário de capacidade de enxofre	25
4.2.5. Simulação de reação de dessulfuração utilizando apenas cal e pó da Sala Fornos	26
4.2.6. Composições determinadas	28
5. Parte Experimental	33
6. Resultados.....	38
6.1. Microscopia Óptica	38
6.2. Análise de teor de carbono e enxofre	43
7. Discussão.....	44
8. Conclusão.....	45
9. Referências	46
APÊNDICE A – Cálculo da partição de enxofre para o Teste 1	47
APÊNDICE B – Cálculo da constante de equilíbrio da reação de enxofre para Teste 1	47
APÊNDICE C – Cálculo do coeficiente de atividade do enxofre para Teste 1	47
APÊNDICE D – Cálculo da constante de equilíbrio da reação de oxigênio para Teste 1	48
APÊNDICE E – Cálculo da pressão parcial de oxigênio para Teste 1	48
APÊNDICE F – Cálculo da capacidade de enxofre para Teste 1	49
APÊNDICE G – Cálculo da partição de enxofre para o Teste 2	49
APÊNDICE H – Cálculo da constante de equilíbrio da reação de enxofre para Teste 2	49
APÊNDICE I – Cálculo do coeficiente de atividade do enxofre para Teste 2	50
APÊNDICE J – Cálculo da constante de equilíbrio da reação de oxigênio para Teste 2	50

APÊNDICE K – Cálculo do pressão parcial de oxigênio para Teste 2.....	51
APÊNDICE L – Cálculo da capacidade de enxofre para Teste 2	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo integrado de fabricação de alumínio	2
Figura 2 - Esquema de uma célula Hall-Heroult industrial utilizando anodos <i>prebaked</i>	3
Figura 3 - Esquema de uma célula Hall-Heroult industrial utilizando anodos <i>Soderberg</i>	5
Figura 4 – Diagrama de Ellingham com a variação da energia livre padrão de formação de vários sulfetos	6
Figura 5 - Algumas propriedades dos sulfetos e dos elementos que os formam	8
Figura 6 - Energia livre padrão de formação de alguns compostos de cálcio em função da temperatura.....	9
Figura 7 - Energia livre padrão de formação de alguns compostos de magnésio em função da temperatura.....	10
Figura 8 - Diagrama de fase CaO-CaF ₂	13
Figura 9 - Diagrama de fases CaO-Al ₂ O ₃ -CaF ₂	14
Figura 10 - Capacidade de enxofre de escórias no sistema CaO-Al ₂ O ₃ -CaF ₂ a 1500°C.....	15
Figura 11 - Diagrama de fases CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₃	16
Figura 12 - Razão (S)/S de distribuição de enxofre como uma função da basicidade da escória	16
Figura 13 - Coeficiente de atividade do enxofre afetado por elementos de liga no ferro	19
Figura 14 - Diagrama ternário de capacidade de enxofre Al ₂ O ₃ -CaF ₂ -CaO	24
Figura 15 - Diagrama ternário CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ a 1500°C.....	26
Figura 16 - Variação das fases resultantes em função da variação de massa de CaO.....	27
Figura 17 - Variação do teor de S em função da variação da massa de CaO.....	27
Figura 18 - Diagrama ternário de fases Al ₂ O ₃ -CaF ₂ -CaO com o ponto da composição do Teste 1	30
Figura 19 - Diagrama ternário de fases Al ₂ O ₃ -CaF ₂ -CaO com o ponto da composição do Teste 2	30
Figura 20 - Diagrama ternário de capacidade de enxofre Al ₂ O ₃ -CaF ₂ -CaO com o ponto da composição do Teste 1	31
Figura 21 - Diagrama ternário de capacidade de enxofre Al ₂ O ₃ -CaF ₂ -CaO com o ponto da composição do Teste 2	31
Figura 22 - Diagrama ternário Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -CaO a 1500°C com o ponto da composição do Teste 1	32
Figura 23 - Diagrama ternário Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -CaO a 1500°C com o ponto da composição do Teste 2.....	32
Figura 24 - Pedacos de ferro gusa a ser dessulfurado	33
Figura 25 - Massa de gusa usado no Teste 2.....	33
Figura 26 - Material utilizado para Teste 1.....	34
Figura 27 - Cadinho de grafita contendo a mistura dessulfurante e o ferro gusa	34
Figura 28 - Forno de indução utilizado na experiência.....	35
Figura 29 - Forno contendo o cadinho com gusa e a mistura dessulfurante	35
Figura 30 - Gusa após primeira experiência de dessulfuração	36
Figura 31 - Gusa após segunda experiência de dessulfuração	37
Figura 32 - Escória após experiência de dessulfuração.....	37
Figura 33 - Micrografia da Amostra Inicial com aumento de 100x.....	38
Figura 34 - Micrografia da Amostra Inicial com aumento de 500x.....	39
Figura 35 - Micrografia da Amostra Inicial com aumento de 1000x.....	39
Figura 36 - Micrografia da amostra do Teste 1 com aumento de 100x	40
Figura 37 - Micrografia da amostra do Teste 1 com aumento de 500x	40
Figura 38 - Micrografia da amostra do Teste 1 com aumento de 1000x	41
Figura 39 - Micrografia da amostra do Teste 2 com aumento de 100x	41
Figura 40 - Micrografia da amostra do Teste 2 com aumento de 500x	42
Figura 41 - Micrografia da amostra do Teste 2 com aumento de 1000x	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do pó de despoeiramento da Sala Fornos	20
Tabela 2 - Composição química da borra de alumínio.....	21
Tabela 3 - Composição química do gusa a ser dessulfurado.....	22
Tabela 4 - Condições de simulação da dessulfuração usando pó da Sala Fornos e cal	26
Tabela 5 - Composição total da escória do Teste 1	28
Tabela 6 - Parâmetros calculados para composição da escória do Teste 1	28
Tabela 7 - Composição total da escória do Teste 2.....	29
Tabela 8 - Parâmetros calculados para composição da escória do Teste 2	29
Tabela 9 - Resultados da análise de teor de carbono e enxofre	43

RESUMO

A dessulfuração é um dos processos mais importantes na produção de aço. Com a crescente demanda por aços de baixíssima tolerância a enxofre, pesquisas por métodos e materiais mais eficientes e mais baratos de remover enxofre tem se tornado cada vez mais essenciais. No presente trabalho, foi analisada a capacidade de remoção de enxofre do pó de despoeiramento da Sala Fornos, que é um subproduto proveniente do processo de redução de alumina Hall-Heroult com anodos do tipo *Soderberg*. Análises termodinâmicas da principal reação envolvida no processo e análises de composição química por meio de diagramas ternários foram realizadas, com o objetivo de encontrar a mistura do pó com aditivos de cal e borra de alumínio capaz de realizar a maior taxa de dessulfuração. Por meio das análises preliminares, nenhuma mistura desses componentes teria o potencial de dessulfurar gusa com teor de enxofre de 0,014%. Duas experiências foram realizadas para comprovação da hipótese, e foi observado que, de fato, o pó do despoeiramento da Sala Fornos tem o potencial de dessulfurar gusa em aproximadamente 90%.

ABSTRACT

Desulphurization is one of the most important processes during steelmaking. With the growing demand for very low sulfur requirements, researches on methods and materials for sulfur removal with higher efficiency and lower cost have become more important. In the present study, the sulfur removal capacity was analysed for the dust from the Kiln Room dedusting, which is a byproduct from the Hall-Heroult alumina reduction process using Soderberg anodes. Thermodynamic analyzes of the main reaction involved in the process and analysis of chemical composition using ternary diagrams were performed, with the aim of determining the optimal mixture of the studied dust and additives of lime and aluminum sludge capable of achieving the highest desulphurization rate. Through preliminary analysis, no mixture of these components had the potential to desulphurize pig iron with an initial sulfur content of 0.014%. Two experiments were performed to confirm this hypothesis. As a result, it was observed that, in fact, the dust from the dedusting Kiln Room shows a potential to desulphurize pig iron up to approximately 90%.

1. Introdução

O processo Hall-Heroult, de redução da alumina para a produção de alumínio, produz como subproduto um pó que é extraído por um sistema de despoeiramento, chamado no presente trabalho de pó do despoeiramento da Sala Fornos. A Empresa A cedeu amostras desse pó ao Prof. Dr. Guilherme Frederico Lenz e Silva para a realização de um estudo. Ao final desse estudo, foi identificado que esse subproduto poderia ter o potencial de atuar como um agente dessulfurante na produção de aço. A Empresa A, entretanto, não se interessou em prosseguir com um novo estudo, e doou o restante das amostras para o Departamento de Metalurgia e Materiais da Escola Politécnica.

O enxofre, com poucas exceções, é um elemento indesejável no aço, pois diminui bruscamente a resistência mecânica. Por essa razão, tanto remover o enxofre quanto globularizar os sulfetos remanescentes são necessários para se obter dureza máxima [1].

No cobre, por exemplo, enxofre pode ser retirado pela reação com oxigênio. No ferro, porém, isso não é possível, dado que o ferro oxidaria antes do enxofre [2]. Devido a esse e outros fatores termodinâmicos, cinéticos e principalmente econômicos, a dessulfuração pode ser um grande desafio, especialmente quando o teor final de enxofre exigido para determinada aplicação for muito baixo.

O pó coletado no despoeiramento do processo de produção de alumínio e doado pela Empresa A apresenta, em sua composição, componentes como C, Al_2O_3 , F e N_2O . Acredita-se que a mistura desse pó com CaO e borra de alumínio deve formar um sistema $\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaF}_2$ cujo ponto eutético pode ser capaz de dessulfurar gusa. O presente trabalho de conclusão de curso tem, portanto, o objetivo de analisar o potencial de dessulfuração dessa mistura.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Processo Hall-Heroult

O processo de obtenção do alumínio metálico segue uma série de etapas, como mostra a Figura 1 a seguir.



Figura 1 - Processo integrado de fabricação de alumínio

O processo eletrolítico Hall-Heroult corresponde à etapa de redução do óxido de alumínio (Al_2O_3) para alumínio primário [3].

A produção comercial de alumínio metálico teve início em 1889, com o desenvolvimento do Processo Hall-Heroult, e desde então se manteve o mesmo em essência apesar de apresentar alguns refinamentos tecnológicos devido

a limitações técnicas [4].

Uma célula de redução de alumina consiste tipicamente em uma casca retangular de aço revestida por uma camada de carbono e outra de isolante térmico refratário [5]. A corrente elétrica entra na célula por anodos de carbono, que consistem principalmente em dois tipos: blocos de carbono pré-cozidos (*prebaked*) e pasta anódica (*Soderberg*). No primeiro, o anodo é cozido antes de entrar em operação na cuba eletrolítica, enquanto no segundo o cozimento ocorre ao longo da sua utilização na cuba. Como a temperatura da cuba é menor do que a considerada ideal para o cozimento do anodo, o processo Soderberg fica limitado em termos de rendimento na produção de alumínio. Por essa razão, o processo mais amplamente utilizado hoje em dia é aquele com os anodos *prebaked* [6], sendo a Empresa A uma das únicas empresas que ainda empregam o anodo *Soderberg* para a produção de alumínio.

No processo de eletrólise para a redução da alumina utilizando anodos *prebaked*, a corrente elétrica entra na célula pelos anodos e flui pelo eletrólito (geralmente criolita). No anodo, região carregada positivamente, ocorre a redução dos íons contendo oxigênio, consumindo o carbono e formando CO_2 . Simultaneamente, no catodo (carregado negativamente), íons de alumínio são neutralizados e formam alumínio metálico, que é depositado na fase líquida em uma piscina do metal sobre o revestimento de carbono, dado que alumínio é mais denso que o eletrólito [5]. Esse processo é ilustrado na Figura 2 a seguir.

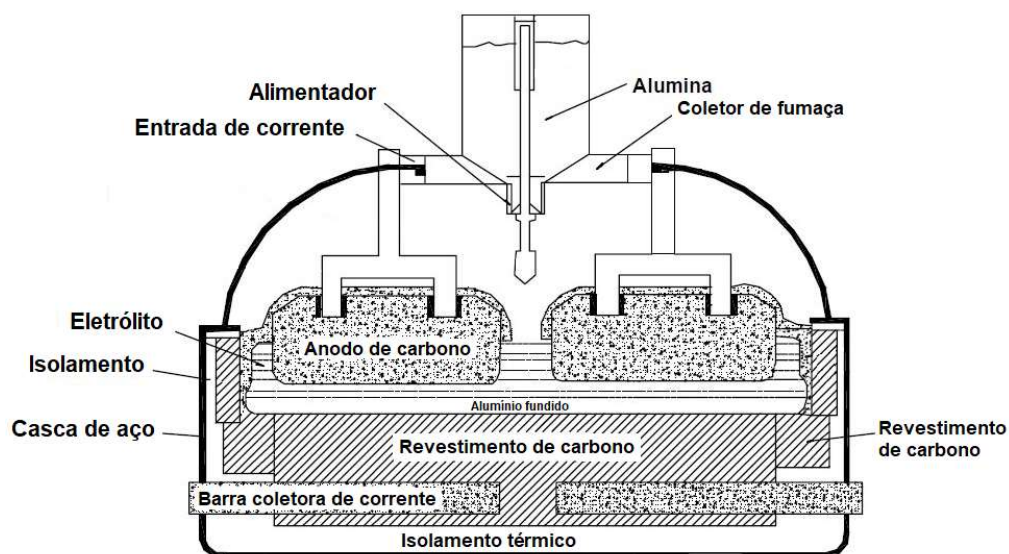


Figura 2 - Esquema de uma célula Hall-Heroult industrial utilizando anodos *prebaked*

O processo de eletrólise consiste em diversas células como essa conectadas eletricamente por barras de aço coletoras de corrente que carregam a corrente elétrica de uma célula para a outra. O alumínio líquido é extraído periodicamente. Essa operação costuma ocorrer uma vez ao dia, com a extração de aproximadamente uma tonelada de alumínio por cuba, dependendo do seu tamanho. Quando extraído, o alumínio líquido é transferido para os fornos de espera para então ser transportado para máquinas de lingotamento, laminação etc. [7]

As cubas eletrolíticas que operam com anodos do tipo *Soderberg* são bastante similares, porém os anodos são formados ao longo da operação, a partir de uma mistura pastosa de coque de petróleo e alcatrão de carvão betuminoso que é adicionada no topo de uma estrutura de aço retangular. Essa mistura, conforme caminha pela estrutura de aço, cozinha e forma o carbono que substitui aquele que está sendo consumido na parte inferior da cuba, onde um trecho cozido do anodo fica mergulhado no eletrólito, extendendo-se além da estrutura de aço. Um esquema da cuba eletrolítica utilizando anodos Soderberg pode ser observado na Figura 3 a seguir [5].

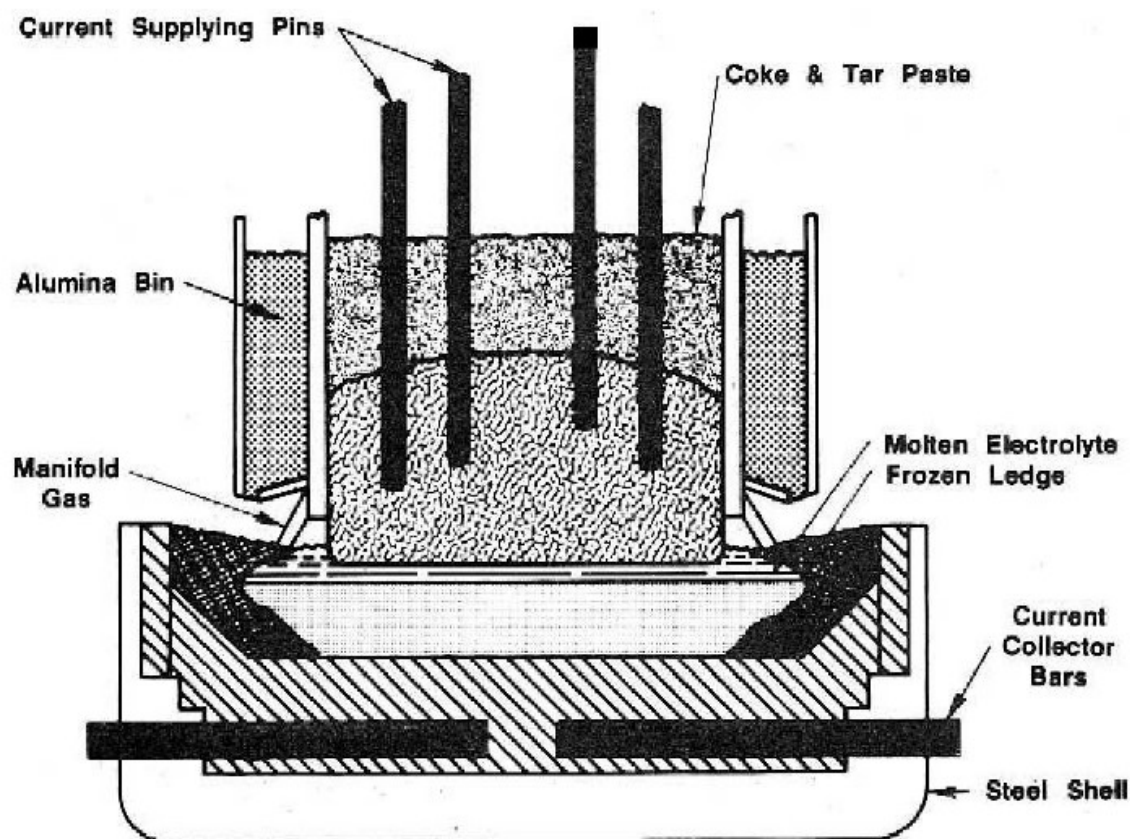


Figura 3 - Esquema de uma célula Hall-Heroult industrial utilizando anodos *Soderberg*

Na sala de operação das cubas eletrolíticas (sala fornos) que utilizam anodos *Soderberg* há um sistema de despoeiramento. Desse sistema, foi extraído o pó estudado no presente trabalho, chamado aqui de Pó da Sala Fornos

2.2. Dessulfuração

O enxofre pode ser removido do gusa ou do aço fundido, principalmente, pela reação com aditivos metálicos (como magnésio ou elementos de terras raras), pela reação com aditivos compostos (como carbetos de cálcio e carbonato de sódio) ou pela reação com escórias. [1]

2.2.1. Reação com aditivos metálicos

O gráfico da variação de energia livre de formação de vários sulfetos metálicos presente na Figura 4 a seguir pode ser usado para prever os metais com

potencial de remoção de enxofre do aço.

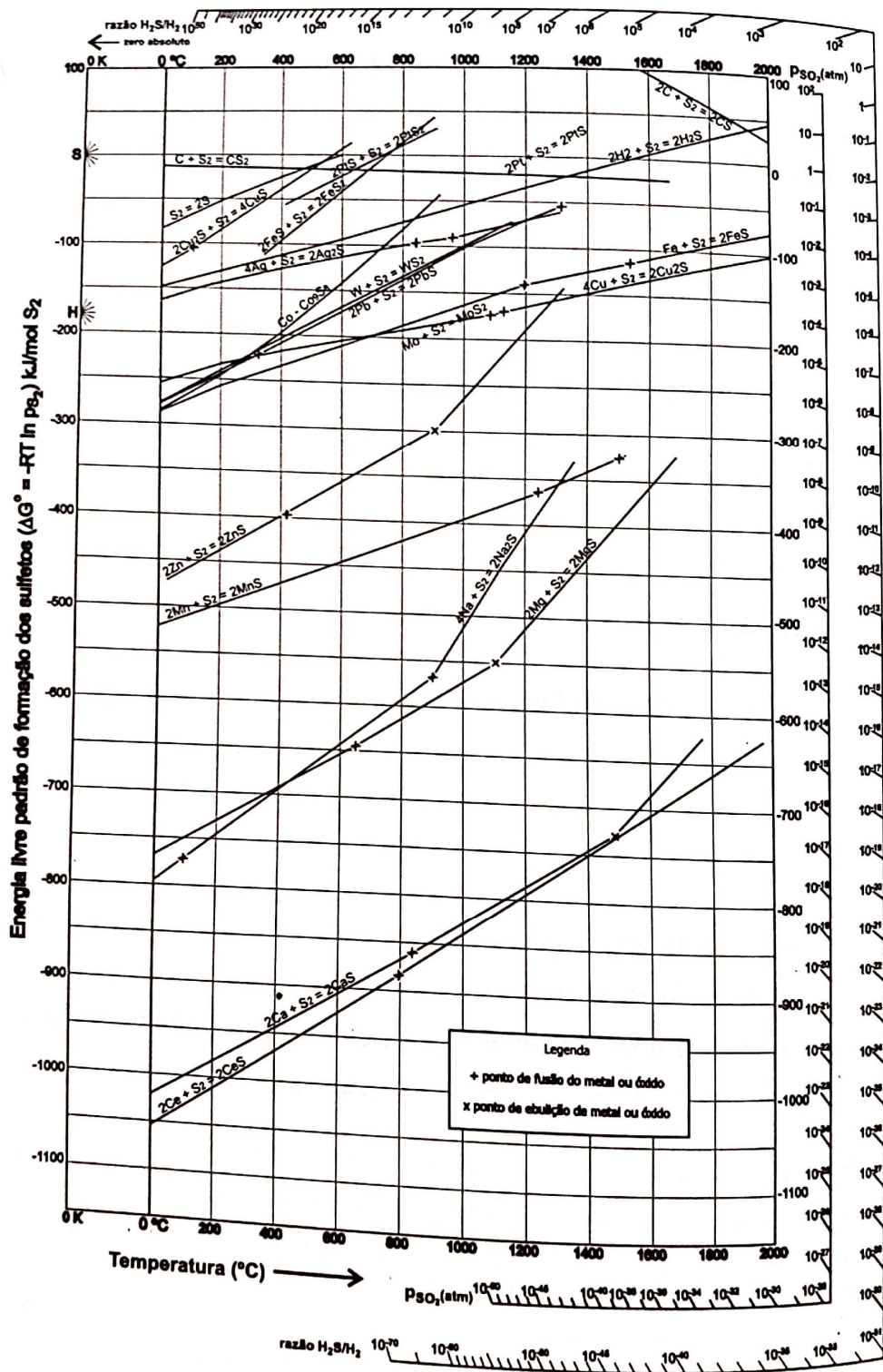
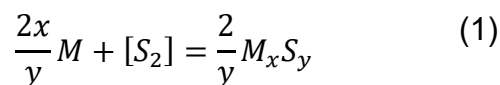


Figura 4 – Diagrama de Ellingham com a variação da energia livre padrão de formação de vários sulfetos

Todas as reações são representadas por equações do tipo:



Assim escritas, todas as equações terão suas constantes de equilíbrio expressas por:

$$K_p = \frac{1}{p'_{S_2}} \quad (2)$$

Onde p'_{S_2} , também chamada de pressão de dissociação, é a pressão parcial do enxofre gasoso $[S_2]$, em equilíbrio com o metal puro e seu sulfeto puro. Para encontrar p'_{S_2} basta marcar o ponto correspondente à temperatura desejada sobre a linha do sulfeto em análise, ligá-lo ao ponto S da barra a esquerda e prolongar a reta assim determinada até que a mesma intercepte a escala p'_{S_2} . Esse ponto corresponderá ao valor aproximado de pressão de dissociação do sulfeto. Quanto menor a pressão de dissociação, mais estável será o sulfeto. [8]

Dessa maneira, a partir da Figura 4, é possível concluir que o magnésio pode ser um bom agente dessulfurante. Por outro lado, como seu ponto de ebulição é baixo (1100°C), a adição de Mg metálico no gusa líquido pode ser perigosa. Além disso, o alto custo de magnésio metálico o torna menos atrativo do que os agentes dessulfurantes mais comuns baseados em óxido de cálcio [9]. De toda maneira, diversos estudos já foram realizados para investigar a aplicação do magnésio na dessulfuração. Dentre eles, inclui-se o estudo de vapor de magnésio produzido pelo aquecimento de magnésio puro em um vaporizador como dessulfurante [10].

Elementos de terras raras, por sua vez, possuem baixa energia livre de formação, alto ponto de ebulição e solubilidade razoável em ferro líquido. Em contrapartida, sua massa atômica é em média cinco vezes maior do que a massa atômica do magnésio. Dado que a proporção entre reagente e produto é em termos molares, isso significa que seria necessária uma quantidade em massa cinco vezes maior de terras raras do que de magnésio para remover a mesma quantidade de enxofre do metal líquido. Também é necessário

considerar que o preço de terras raras é significativamente maior do que o de magnésio [1].

Caso seja observada apenas a energia livre de formação de cada sulfeto, elementos como sódio, potássio, cálcio, estrôncio e bário seriam bons candidatos a agentes dessulfurantes. Todos esses metais, entretanto, têm pouca ou nenhuma solubilidade em ferro fundido. Um resumo das propriedades de alguns desses metais é apresentado a seguir na Figura 5 [1].

Metal	Boiling Point [°F/(°C)]	Solubility Liquid Iron	Sulfide Formed	Free Energy of Formation (BTU/pound- Mole of Sulfur)	Density	Melting Point [°F/(°C)]
Calcium	2624 F (1450 C)	< 0.005%	CaS	-440	2.18	Decomposes
Strontium	2516 F (1380 C)	None	SrS	-425	3.20	3600 F (2480 C)
Barium	2984 F (1640 C)	None	BaS	-400	4.25	2192 F (1200 C)
Magnesium	2025 F (1107 C)	0.040%	MgS	-340	2.85	3600 F (2480 C)
Aluminum	4465 F (2462 C)	No Limit	Al ₂ S ₃	-235	2.02	2012 F (1100 C)
Cerium	5400 F (2982 C)	No Limit	Ce ₂ O ₂ S	-750	6.00	3542 F (1950 C)
			Ce ₂ S ₃	-580	5.19	3434 F (1890 C)
Lanthanum	5400 F (2982 C)	No Limit	La ₂ O ₂ S	-750	5.87	3524 F (1950 C)
			La ₂ S ₃	-580	4.99	3902 F (2150 C)

Figura 5 - Algumas propriedades dos sulfetos e dos elementos que os formam

2.2.2. Reação com aditivos compostos

Determinados compostos também podem ser utilizados como dessulfurantes, tais como CaO, CaC₂ e MgO. A Figura 6 a seguir mostra o efeito da temperatura na estabilidade relativa dos compostos de nitreto, carbeto, sulfeto e óxido de cálcio.

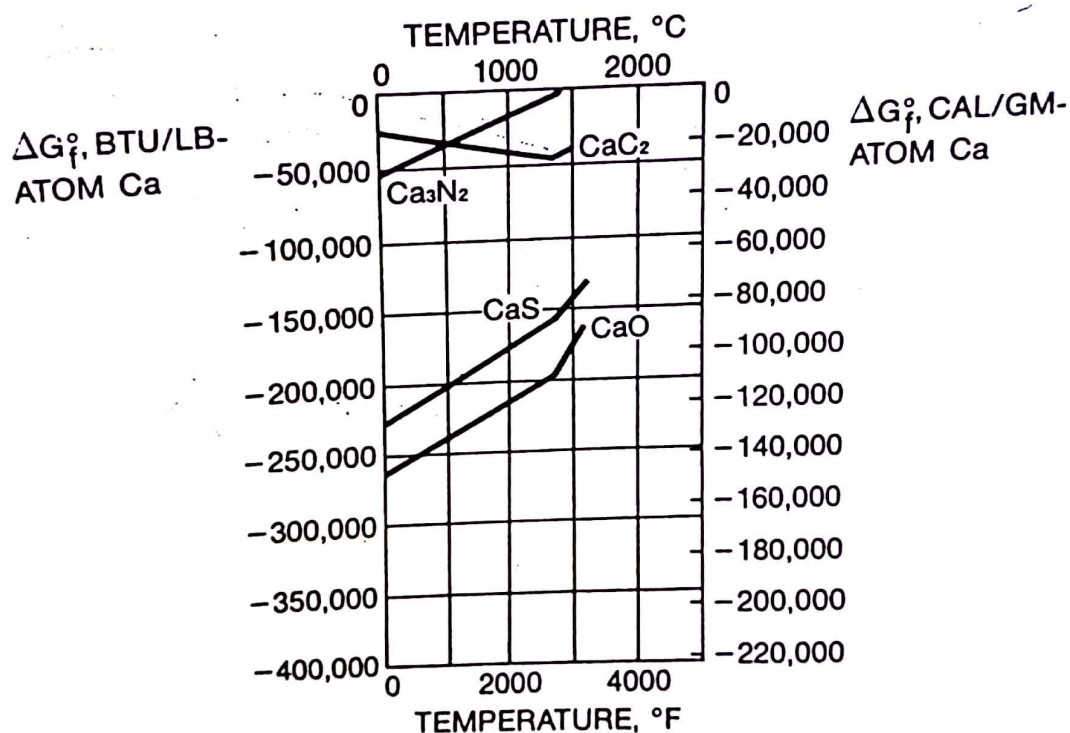


Figura 6 - Energia livre padrão de formação de alguns compostos de cálcio em função da temperatura

Esse tipo de informação ajuda a prever o que irá ocorrer quando um composto como carbetto de cálcio CaC_2 tem a oportunidade de reagir em um ambiente com enxofre. A partir do gráfico da Figura 6, é possível notar que CaS é mais estável do que CaC_2 , e quando cálcio está presente em um sistema contendo tanto carbono quanto enxofre, sulfeto de cálcio é o composto que será formado preferencialmente. [1]

O carbetto de cálcio reage com o enxofre em uma reação líquido-sólido, formando sulfeto de cálcio. A camada de CaS na superfície das partículas sólidas de CaC_2 dificulta a continuidade da reação com o enxofre presente no metal líquido. Como consequência, é comum que o CaC_2 não seja consumido por completo, e que a escória removida do metal líquido contenha CaC_2 residual. Isso pode ser um problema pois, em contato com a água, carbetto de cálcio pode ser convertido a acetileno, que é altamente explosivo. [11]

Pela Figura 6 também é possível entender o que ocorre quando CaO é usado para dessulfurar gusa. Dado que a energia livre de formação do CaO é mais negativa do que a energia livre de formação do CaS , a dessulfuração apenas

ocorrerá se oxigênio formado for constantemente removido da solução por reação com carbono ou outro elemento desoxidante. [1]

A Figura 7 a seguir é equivalente a Figura 6, porém ilustra compostos de magnésio.

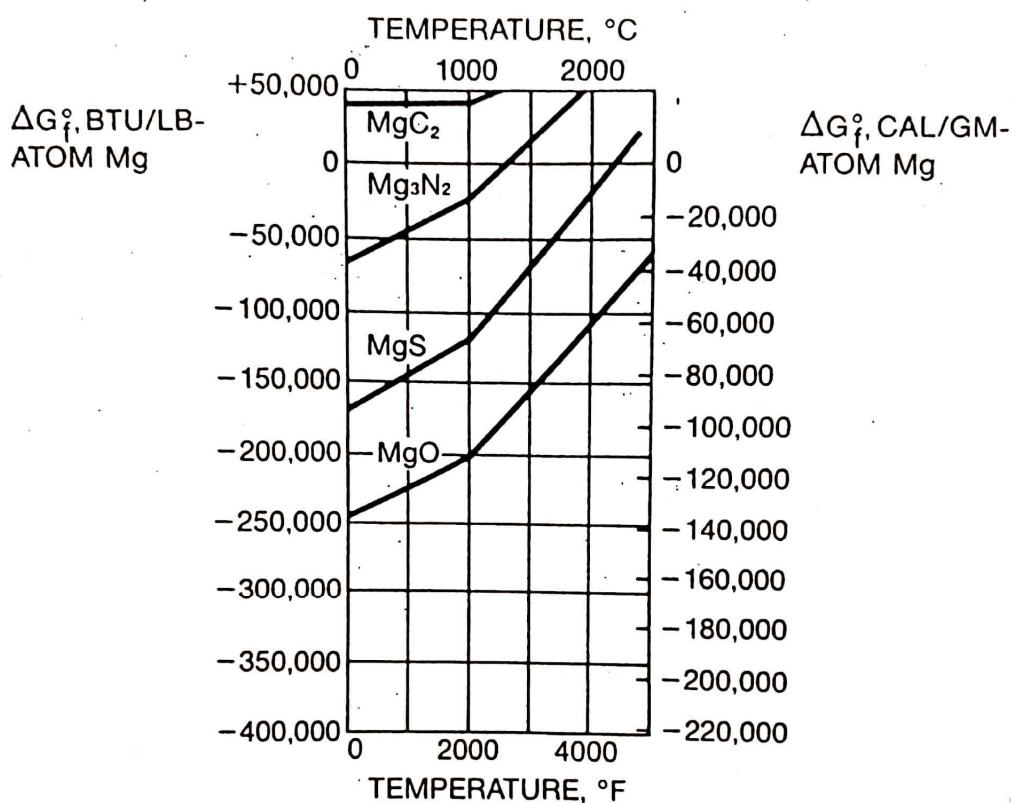


Figura 7 - Energia livre padrão de formação de alguns compostos de magnésio em função da temperatura

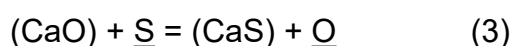
Dado que a escala da Figura 6 e da Figura 7 são iguais, é possível notar que a diferença relativa entre óxido e sulfeto é ainda maior no caso de compostos de magnésio. Isso resulta em uma remoção menor de enxofre com óxido de magnésio do que com óxido de cálcio, dadas as mesmas condições. [1]

2.2.3. Reação com escórias

Como a escória coexiste com o metal líquido em processos metalúrgicos, geralmente esses dois sistemas entram em equilíbrio. Ou seja, é possível controlar as reações de oxidação ou redução no metal pelo controle da composição da escória. [12]

Como mencionado anteriormente, o enxofre não pode ser removido como SO_2 devido à presença do Fe. Na interface entre escória e atmosfera, entretanto, o enxofre pode ser oxidado. Em outras palavras, uma reação de dessulfuração se torna possível pelo intermédio da escória, que permite a difusão do enxofre para fora do sistema ao mesmo tempo que limita a quantidade de oxigênio que difunde para o gusa. É importante ressaltar que o processo inverso pode ocorrer, caso a atmosfera esteja rica em SO_2 e o potencial de oxigênio seja baixo. [2]

Para a reação de dessulfuração na interface entre escória e metal, a primeira deve ser fluida, altamente básica e com baixo teor de óxido de ferro, como ilustrada pela equação química a seguir [1].



A alta basicidade da escória é consequência, principalmente, do alto teor de CaO pela razão CaO/SiO_2 , que reage com o enxofre dissolvido no metal pela interface metal-escória. O sulfeto de cálcio formado se concentra na escória e há liberação de oxigênio no metal. Um elevado teor de óxido de ferro na escória elevaria o seu potencial de oxigênio, o que deslocaria a reação para a esquerda, dificultando a formação de sulfeto de cálcio e, consequentemente, a dessulfuração (apenas 2% ou 3% de FeO em uma escória de cal e sílica já fornece oxigênio suficiente para inibir a dessulfuração). [1]

A presença de FeO na escória torna o processo de dessulfuração sensível à temperatura em fornos de aciaria. Isso ocorre porque a concentração de óxido de ferro em uma determinada escória aumenta bruscamente com o aumento da temperatura, e, dado que em fornos de aciaria o potencial de oxigênio é determinado essencialmente pela concentração de FeO, o aumento da

temperatura pode diminuir a razão $\frac{(S)}{[S]}$. [2]

A capacidade de enxofre ou de sulfeto de uma escória (C_s) é uma medida da habilidade da escória em absorver enxofre [12].

A partição de enxofre corresponde à razão entre a porcentagem de enxofre na escória e a porcentagem de enxofre no metal.

$$LS = \frac{\%S_{escória}}{\%S_{metal}} \quad (4)$$

A partição de enxofre também pode ser calculada a partir da capacidade de enxofre e do potencial de equilíbrio da escória com o oxigênio, pela seguinte equação.

$$LS = \frac{K_S \cdot f_S \cdot C_S^{-2}}{p_{O_2}^{1/2}} \quad (5)$$

A partir do balanço de massa entre metal e escória, considerando a partição de enxofre, é possível chegar na seguinte equação, que juntamente com a equação (5) relaciona capacidade de enxofre com teores de enxofre inicial e final.

$$m_{escória} = \frac{\%S_{metal}^o \cdot m_{metal} - \%S_{metal}^{eq} \cdot m_{metal}}{LS \cdot \%S_{metal}^{eq} - \%S_{escória}^o} \quad (6)$$

Escórias de alta capacidade de enxofre são, a princípio, soluções de baixo ponto de fusão cujo principal componente, em relação à dessulfuração, é a cal. Possuem uma quantidade mínima de outros óxidos tais como FeO e MnO, pois estes reagiriam com os metais cuja função é remover o oxigênio da reação e possibilitar a dessulfuração, como discutido sobre a equação 3. Óxidos mais estáveis, como alumina ou sílica, são usados na escória para fluidificar a cal. Outro componente geralmente encontrado na escória é o fluoreto de cálcio CaF_2 , cuja função é diluir os outros componentes formadores de escória e diminuir seu ponto de fusão. A Figura 8 a seguir mostra a capacidade do CaF_2 em diminuir o ponto de fusão da cal [1].

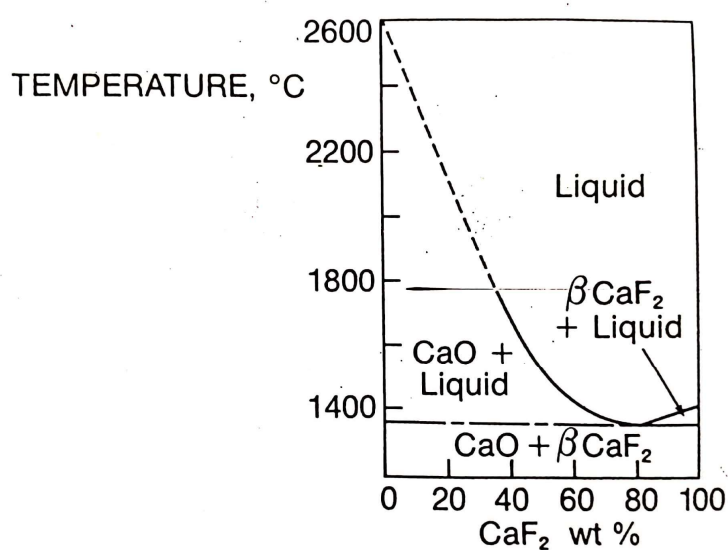


Figura 8 - Diagrama de fase CaO-CaF₂

É importante que o ponto de fusão da escória seja baixo pois a dessulfuração ocorre melhor quando a temperatura da escória está algumas centenas de graus Celsius acima do seu ponto de fusão, o que resulta em uma alta fluidez.

Em geral, a presença de óxidos básicos tende a abaixar o ponto de fusão, porém alguns óxidos como TiO₂, Al₂O₃ e MgO podem aumentar a temperatura de fusão. [12]

O diagrama ternário CaO-Al₂O₃-CaF₂ pode ser observado na Figura 9 a seguir.

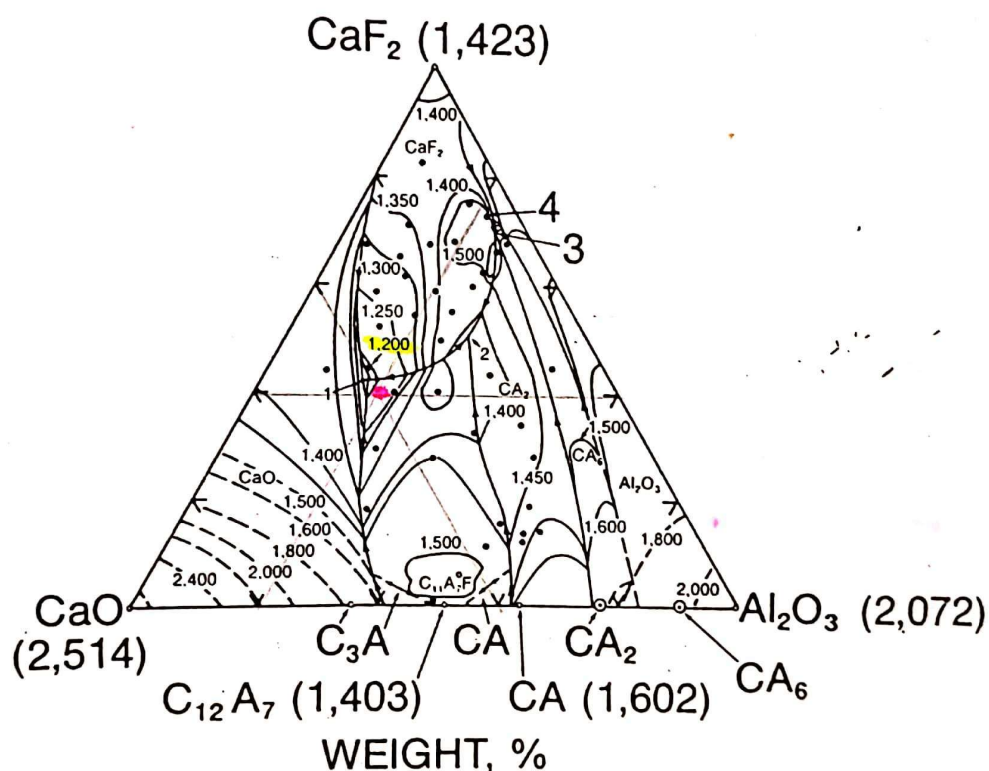


Figura 9 - Diagrama de fases CaO-Al₂O₃-CaF₂

Pela figura, é possível notar que a temperatura de fusão de uma escória com aproximadamente 20% de Al₂O₃, 40% de CaF₂ e 40% de CaO é de 1200°C. Composições próximas a essa, com mais ou menos Al₂O₃, ainda possuem temperatura de fusão abaixo de 1350°C. Dado que C_s é uma propriedade da escoria que varia apenas pela sua composição e temperatura [12], as capacidades de enxofre dessas escórias podem ser representadas em um diagrama ternário como na Figura 10 a seguir.

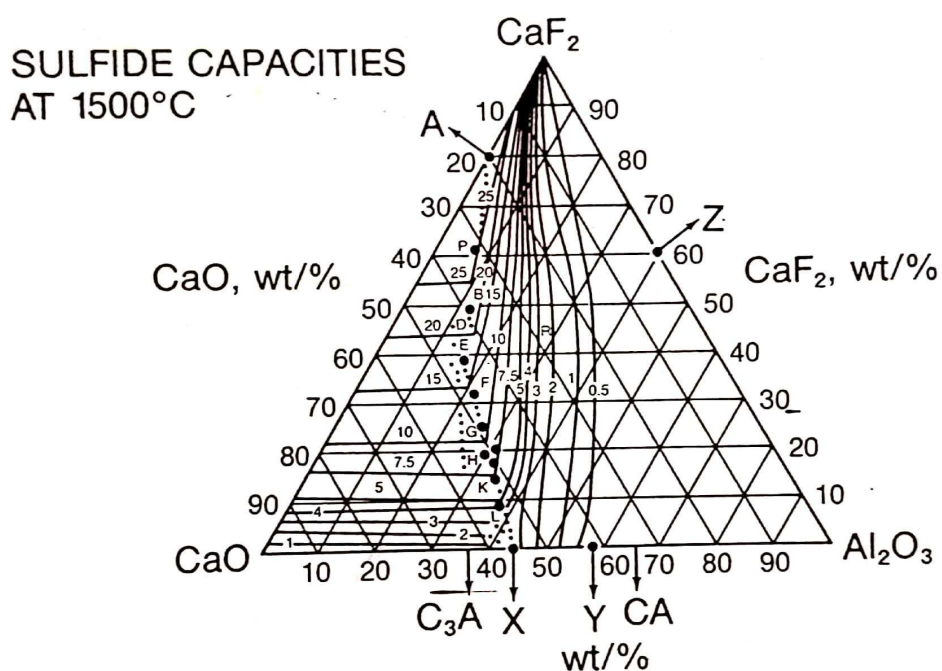


Figura 10 - Capacidade de enxofre de escórias no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ a 1500°C

Pela figura, é possível notar que escórias com composição abaixo de 20% de Al_2O_3 apresentam a maior capacidade de enxofre. Escórias como essa, entretanto, são extremamente corrosivas, inclusive em contato com os melhores refratários.

A Figura 11 a seguir retrata as escórias formadas pelo sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

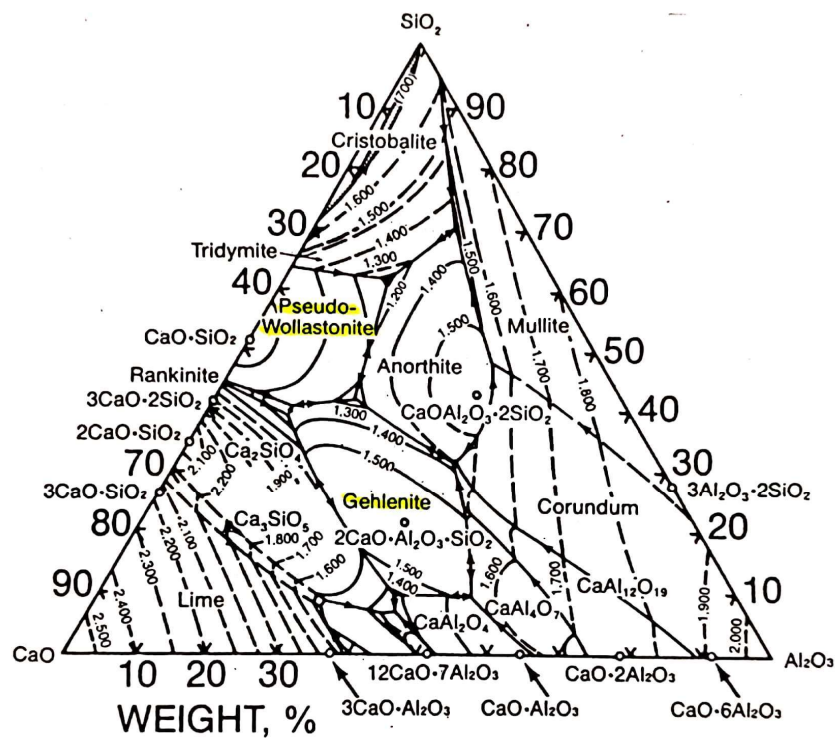


Figura 11 - Diagrama de fases $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_3$

De maneira semelhante, as regiões do diagrama de fases no qual as temperaturas de fusão são mais baixas correspondem às composições com a maior capacidade de enxofre. A capacidade de enxofre no sistema CaO-SiO_2 é ilustrada na Figura 12 a seguir.

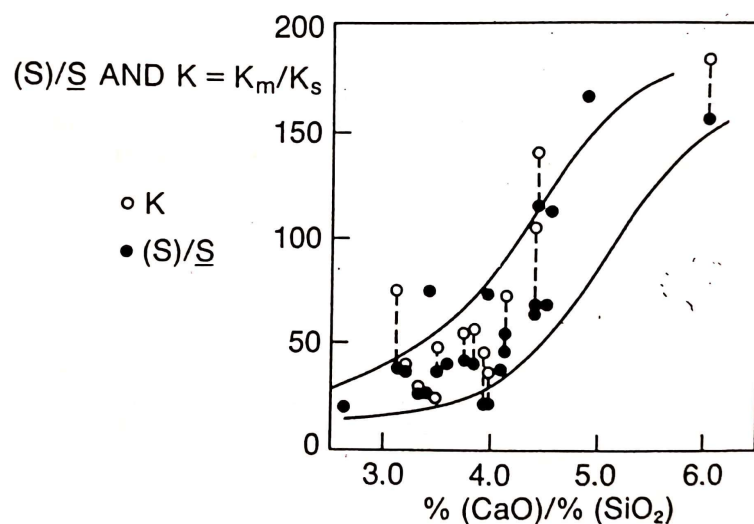


Figura 12 - Razão $(S)/\bar{S}$ de distribuição de enxofre como uma função da basicidade da escória

Pelo diagrama anterior, fica claro que um aumento na basicidade da escória (razão CaO/SiO_2) resulta em um maior teor de enxofre capaz de ser retido na fase de escória.

Em todos os casos, para melhores resultados, o reagente dessulfurante deve ser intimamente misturado com o metal que contém enxofre, o potencial de oxigênio do sistema escória/metall deve ser o mais baixo possível e deve haver oportunidade de remoção dos produtos da reação [1].

No caso de dessulfuração por reação com MgO e terras raras, a reação pode inclusive ocorrer sem a presença de escória de alta capacidade de enxofre, ou seja, pela precipitação de sulfetos do metal fundido, dado que MgO e terras raras são solúveis em gusa. A termoquímica indicaria que o mesmo ocorreria com CaC_2 , porém dados experimentais indicam que a região mais provável de ocorrer a reação é na interface do metal com a escória. Como essa interface é pequena comparada com o volume total de metal e escória, a solução deve ser continuamente agitada para promover maior superfície de contato entre o metal e a escória. Essa agitação costuma ser realizada por pás rotativas, painéis vibratórias ou, principalmente, por injeção de gás.

2.3. Dessulfuração de gusa e aço

Existem diferenças substanciais entre a dessulfuração do metal líquido nas diferentes etapas de processo integrado de produção de aço. Apesar das condições redutoras do alto forno serem favoráveis à dessulfuração, as temperaturas no sistema metal-escória são relativamente baixas, o que limita a quantidade de cal que pode ser adicionado à solução e, conseqüentemente, a basicidade da escória. Além disso, a escória e o metal líquido são pouco misturados, o que resulta em um gusa com um teor de enxofre maior do que aquele calculado teoricamente, que leva em conta uma boa mistura entre metal e escória (ou seja, é menos afetado pela cinética) [1].

A dessulfuração na saída do alto forno é favorável devido às condições redutoras resultantes do alto teor de carbono e à possibilidade de misturar

vigorosamente todas as fases presentes, a fim de minimizar o tempo de reação [1].

Em diversos casos, a remoção de enxofre do aço é mais eficiente fora do forno de aciaria primário, em panelas de reações separadas, tais como recipientes de refino secundário ou forno panela. É importante ressaltar que a escória rica em enxofre deve ser removida tanto quanto os parâmetros operacionais permitirem antes do descarregamento do metal líquido no BOF (*Basic Oxygen Furnace*). [13]

O raio de distribuição entre as concentrações do enxofre na escória e no metal líquido pode ser representado pela equação a seguir.

$$\frac{(S)}{[S]} = \frac{C_S f_S^*}{K \sqrt{p_{O_2}}} \quad (7)$$

Onde (S) e [S] são as concentrações de enxofre em porcentagem de massa na escória e no metal, respectivamente, C_S é a capacidade de sulfeto da escória, f_S^* é o coeficiente de atividade do enxofre e K é a constante de equilíbrio da reação de dissolução do enxofre a seguir.

$$\frac{1}{2} S_2(g) = \underline{S} \quad (8)$$

Pela equação 7, é possível notar que a concentração relativa de enxofre na escória aumenta com o aumento da capacidade de sulfeto da mesma e com o aumento do coeficiente de atividade do enxofre no metal. O potencial de oxigênio, por outro lado, causa uma diminuição na concentração relativa de enxofre na escória. [2]

A Figura 13 a seguir mostra o efeito de diversos elementos no coeficiente de atividade do enxofre em ferro.

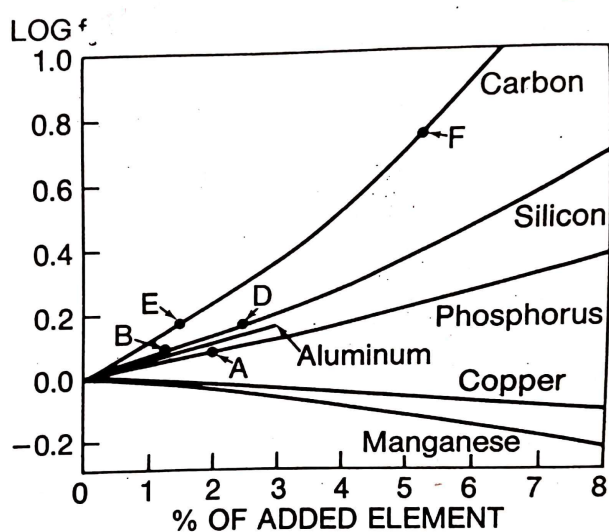


Figura 13 - Coeficiente de atividade do enxofre afetado por elementos de liga no ferro

É possível notar que o carbono e o silício aumentam o coeficiente de atividade do enxofre. Isso significa que a remoção de enxofre do gusa é mais fácil do que do aço devido à elevada concentração de carbono e silício no primeiro. Por essa razão, deve-se remover a maior quantidade de enxofre o possível do gusa, para que a quantidade de enxofre a ser removida durante etapas da aciaria seja minimizada [1].

3. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo analisar o poder de dessulfuração do pó coletado no despoeiramento da Sala Fornos, como subproduto do processo Hall-Heroult.

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais utilizados

O objeto de estudo do presente trabalho, chamado de pó do despoeiramento da Sala Fornos, foi fornecido pela Empresa A em 2018 para a realização de um trabalho pelo Professor Doutor Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva. A composição desse material pode ser observada na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 - Composição química do pó de despoeiramento da Sala Fornos

Composto	Composição (% em massa)
Al ₂ O ₃	56,65
Fe ₂ O ₃	1,83
SiO ₂	1,07
CaO	0,82
SO ₃	0,648
MgO	0,17
Na ₂ O	15,74
F	22,45
NiO	0,16
V ₂ O ₅	0,14
Cr ₂ O ₃	0,10
Ga ₂ O ₃	0,058
K ₂ O	0,053
P ₂ O ₅	0,040
TiO ₂	0,028
CuO	0,018
Cl	0,015
PbO	0,013
As ₂ O ₃	0,009
ZnO	0,009

Além do material a ser estudado como agente dessulfurante, foi necessária a coleta de outros materiais.

Como principal responsável pela dessulfuração, cal teve que ser acrescentada à escória. A cal utilizada foi comprada pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, e sua composição foi considerada como 100% de CaO.

Para contribuir com a diminuição da temperatura liquidus, foi considerada também a utilização de borra de alumínio, devido ao seu alto teor de alumina. A borra de alumínio foi fornecida pela empresa Mextra. Para a determinação de sua composição, foram realizadas análises de difração de raio-x e fluorescência de raio-x, que resultaram na composição encontrada na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2 - Composição química da borra de alumínio

Composto	Composição (% em massa)
CaO	0,8
SiO ₂	18,3
MgO	5,1
Fe ₂ O ₃	3,2
Al ₂ O ₃	32,3
K ₂ O	4,8
Na ₂ O	14,1
TiO ₂	0,4
SO ₃	2,70
Cl	16,9
CuO	0,4
ZnO	0,2
ZrO ₂	0,02
P ₂ O ₅	0,1
F	0,01
Cr ₂ O ₃	0,2
NiO	0,02
SrO	0,01
PbO	0,02
MnO	0,3
Br	0,01
MoO ₃	0,05
BaO	0,1
WO ₃	0,1

O gusa a ser dessulfurado foi fornecido pelo Instituto de Pesquisa e Tecnologia (IPT), localizado na Universidade de São Paulo. A sua composição foi analisada previamente pelo Instituto e pode ser encontrada na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 - Composição química do gusa a ser dessulfurado

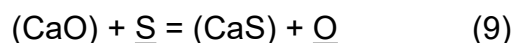
Composto	Composição (% em massa)
C	4,3
Si	0,29
Mn	0,08
P	0,08
S	0,014

Após a realização da experiência, ao final do presente trabalho, os teores de carbono e enxofre da amostra inicial, ou seja, do gusa a ser dessulfurado, foi divergente daquele apresentado pelo IPT. Durante o desenvolvimento do trabalho, entretanto, essa divergência era desconhecida e, portanto, os cálculos foram realizados considerando teor inicial de enxofre de 0,014%.

4.2. Cálculo da composição da escória

A partir da composição química de cada um dos materiais dessulfurantes, foram realizados diferentes cálculos para a determinação da composição final da escória a ser utilizada no experimento como agente dessulfurante.

A principal reação envolvida no processo de dessulfuração, como mencionado anteriormente, é descrita na equação química a seguir.



A partir dessa equação, é possível calcular a quantidade teórica de CaO necessária para dessulfurar até um teor alvo de enxofre. Devido a questões cinéticas e termodinâmicas discutidas anteriormente, entretanto, esse cálculo é insuficiente.

4.2.1. Aproximação de composição àquela encontrada na literatura

A literatura mostra que é possível realizar uma boa dessulfuração com uma escória cuja composição seja igual a 20% Al_2O_3 , 40% CaF_2 e 40% CaO [12]. Considerando as composições de pó da Sala Fornos, borra de alumínio e cal, foi realizado um cálculo, utilizando a ferramenta Solver do Excel®, para determinar uma quantidade de mistura que resulte em uma escória com essa composição dos três elementos.

A fonte de flúor do CaF_2 é majoritariamente proveniente do flúor do pó da Sala Fornos. Entretanto, a composição do pó também inclui cerca de 50% de alumina, o que impossibilita o aumento de CaF_2 sem consequentemente aumentar a quantidade de Al_2O_3 em uma taxa ainda maior. Por essa razão, os cálculos de balanço de massa com tais condições de contorno não convergiram em nenhum resultado satisfatório.

4.2.2. Cálculo da capacidade de enxofre

Como mencionado anteriormente, a capacidade de sulfeto determina o potencial de retenção de sulfeto na escória. Ou seja, quanto maior o valor de C_s , mais dessulfurante será a escória.

No processo de dessulfuração analisado, as seguintes equações possuem como variáveis a massa de escória $m_{escória}$, porcentagem de enxofre em equilíbrio no metal $\%S_{metal}^{eq}$ e a capacidade de enxofre $C_{S^{-2}}$.

$$LS = \frac{K_S \cdot f_S \cdot C_{S^{-2}}}{p_{O_2}^{1/2}} \quad (10)$$

$$m_{escória} = \frac{\%S_{metal}^o \cdot m_{metal} - \%S_{metal}^{eq} \cdot m_{metal}}{LS \cdot \%S_{metal}^{eq} - \%S_{escória}^o} \quad (11)$$

A partir dessas equações, é possível fazer variações em duas dessas três variáveis para analisar o impacto na terceira.

Devido às condições da presente experiência, que incluem uma escória multicomponente e a ausência de um controle atmosférico, não foi possível calcular com precisão todos os parâmetros necessários. Por essa razão, cálculos envolvendo variação de capacidade de enxofre e partição de enxofre

não foram suficientes para determinar uma composição de escória satisfatória para dessulfuração.

4.2.3. Determinação de composição pelo diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaO}$

Apesar de não ser possível atingir a proporção mencionada na literatura como boa dessulfurante dadas as composições dos materiais a serem misturados, uma análise mais abrangente pôde ser feita do diagrama ternário de capacidade de enxofre.

A partir da composição química de cada um dos materiais a serem utilizados para a dessulfuração, foram calculadas diversas composições de mistura diferentes, que foram localizadas no diagrama de capacidade de enxofre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaO}$, com o objetivo de encontrar pontos que se aproximem daquele indicado na literatura (destacado na cor verde na Figura 14 abaixo). Alguns dos pontos encontrados também estão indicados a seguir, na cor vermelha.

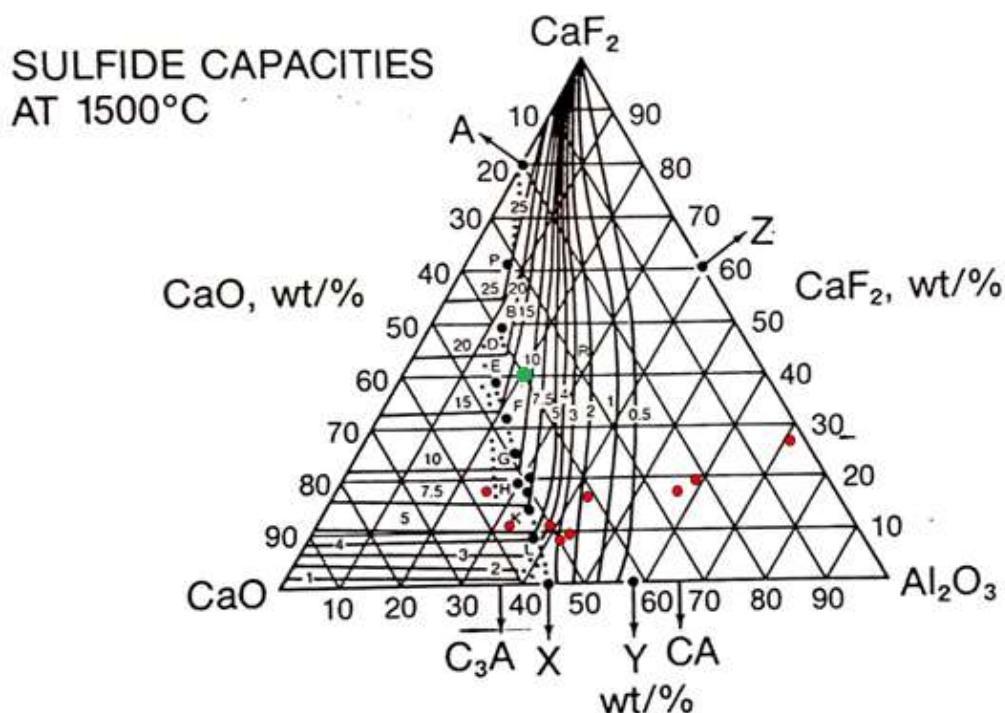


Figura 14 - Diagrama ternário de capacidade de enxofre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaO}$

Como já discutido anteriormente, o caminho do ponto em direção a um

aumento no teor de CaF_2 está atrelado a um consequente aumento no teor de Al_2O_3 devido à composição do pó da Sala Fornos.

4.2.4. Simulação de reação de dessulfuração utilizando composições determinadas pelo diagrama ternário de capacidade de enxofre

Para uma análise mais precisa do potencial de dessulfuração das composições levantadas, foram feitas simulações de reação de dessulfuração utilizando o Software FactSage®. Uma das composições simuladas, por exemplo, foi 100g de borra de alumínio, 100g de cal e 150g de pó da Sala Fornos para dessulfurar 1000g de gusa a 1500°C.

Todas as simulações resultaram em um teor de enxofre maior do que o inicial, além de uma escória com 30% de fase sólida ou mais. Ou seja, nenhuma das composições levantadas tinham potencial de dessulfurar o gusa estudado. Como o teor de enxofre aumentou, concluiu-se que o teor de SO_3 presente na borra de alumínio estava, na realidade, contaminando o gusa com mais enxofre, ao invés de auxiliar na dessulfuração.

Para avaliar o efeito da borra na dessulfuração, foram feitas simulações de composições cujo teor de borra variou em 0, 5%, 10%, 25% e 50%. As composições foram então localizadas no diagrama ternário mostrado na figura a seguir, com o objetivo de avaliar se essa escória estaria líquida a 1500°C.

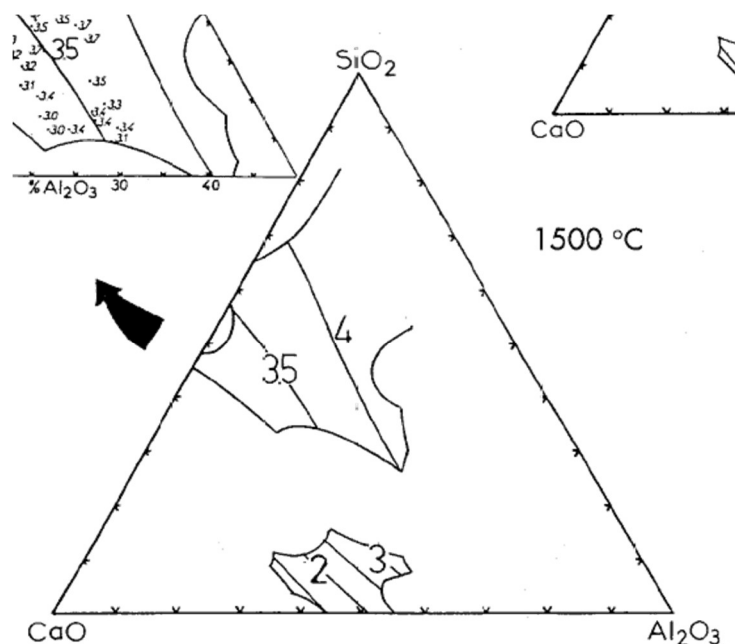


Figura 15 - Diagrama ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃ a 1500°C

Apenas os pontos localizados dentro da região de líquido foram simulados, como por exemplo 66,7g de borra de alumínio, 100g de cal e 100g de pó da Sala Fornos para dessulfurar 1000g de gusa. Como resultado, apesar de líquida a escória, quanto maior a porcentagem de borra, maior era o teor de enxofre resultante.

4.2.5. Simulação de reação de dessulfuração utilizando apenas cal e pó da Sala Fornos

Foram feitas, então, outras simulações com misturas de apenas cal e pó da Sala Fornos. As condições de simulação foram as seguintes:

Tabela 4 - Condições de simulação da dessulfuração usando pó da Sala Fornos e cal

Material	Massa (em g)
Gusa	1000
Pó da Sala Fornos	100
Cal	0 a 100

Os resultados da simulação são apresentados a seguir.

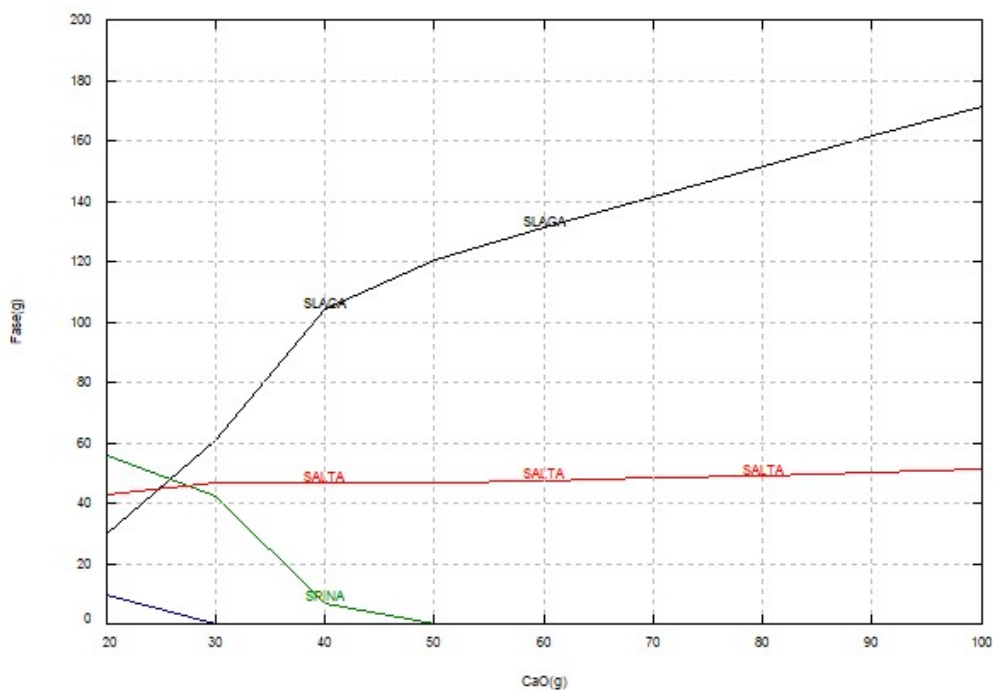


Figura 16 - Variação das fases resultantes em função da variação de massa de CaO

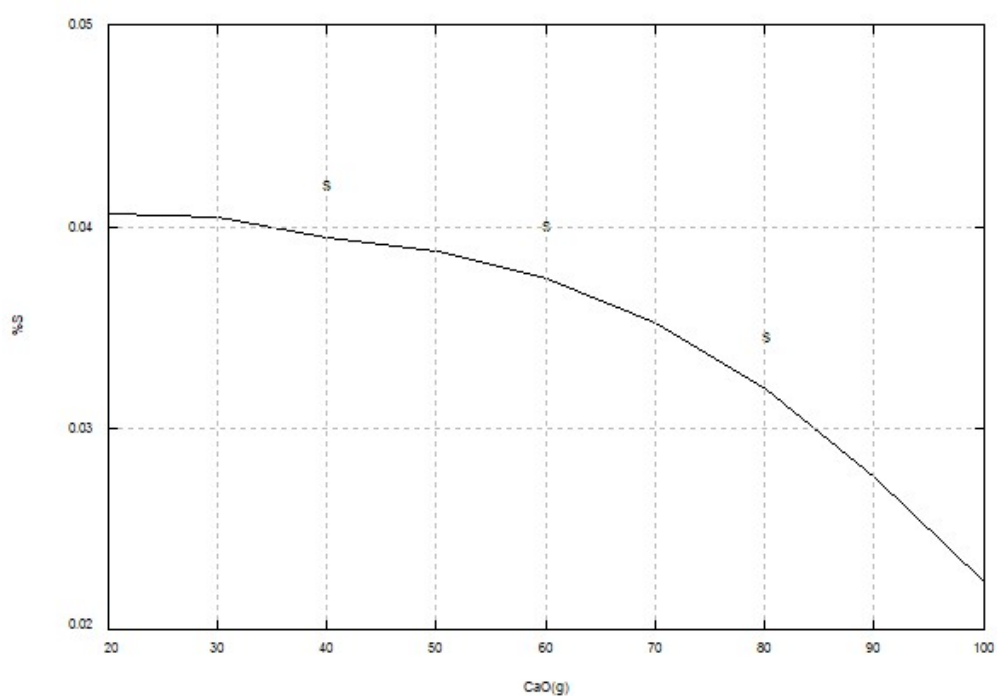


Figura 17 - Variação do teor de S em função da variação da massa de CaO

Na Figura 16, a fase SPINA corresponde a única fase sólida da mistura. A partir desses resultados, conclui-se que, nessas condições, a mínima massa de cal no qual toda a escória fica líquida é em torno de 50g. E pelo gráfico da Figura 17, pode-se observar que, quanto maior o teor de cal, menor é o teor de enxofre

resultante.

Dado que o objetivo do presente trabalho é analisar a eficiência do pó de despoeiramento da Sala Fornos como agente dessulfurante e que a utilização de cal se faz necessária para diminuir a temperatura liquidus da escória, foi escolhida como uma proporção de material a ser analisado uma quantidade próxima da mínima possível de cal para tornar a escória líquida, ou seja, próximo a 50g de cal, ou seja, 10% de pó e 5% de cal em relação a quantidade de gusa, ou seja, considerando a massa de gusa como 100%.

4.2.6. Composições determinadas

Para a realização dos experimentos, foram determinadas duas composições, com base nos termos discutidos anteriormente. A Tabela 5 e a Tabela 6 a seguir indicam os dados da composição determinada para o Teste 1.

Tabela 5 - Composição total da escória do Teste 1

Composto	Composição (% em massa)
CaO	10,11%
SiO ₂	0,97%
MgO	0,15%
Fe ₂ O ₃	1,66%
Al ₂ O ₃	51,32%
K ₂ O	0,05%
Na ₂ O	14,26%
SO ₃	0,59%
Cl	0,01%
F	20,34%
Outros	0,53%

Tabela 6 - Parâmetros calculados para composição da escória do Teste 1

Parâmetro	Resultado
LS	81,42
CS	5,6E-05

A Tabela 7 e a Tabela 8 a seguir indicam os dados da composição determinada para o Teste 2.

Tabela 7 - Composição total da escória do Teste 2

Composto	Composição (% em massa)
CaO	20,74%
SiO₂	0,86%
MgO	0,13%
Fe₂O₃	1,46%
Al₂O₃	45,25%
K₂O	0,04%
Na₂O	12,58%
SO₃	0,52%
Cl	0,01%
F	17,94%
Outros	0,46%

Tabela 8 - Parâmetros calculados para composição da escória do Teste 2

Parâmetro	Resultado
LS	71,79
CS	3,1E-05

Mais detalhes sobre os dados calculados podem ser encontrados nos anexos.

As composições determinadas foram também localizadas no diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaO}$, como mostra a Figura 18 e a Figura 19, no diagrama de capacidade de enxofre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaO}$, como na Figura 20 e Figura 21, e no diagrama ternário de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ a 1500°C , como mostram a Figura 22 e a Figura 23.

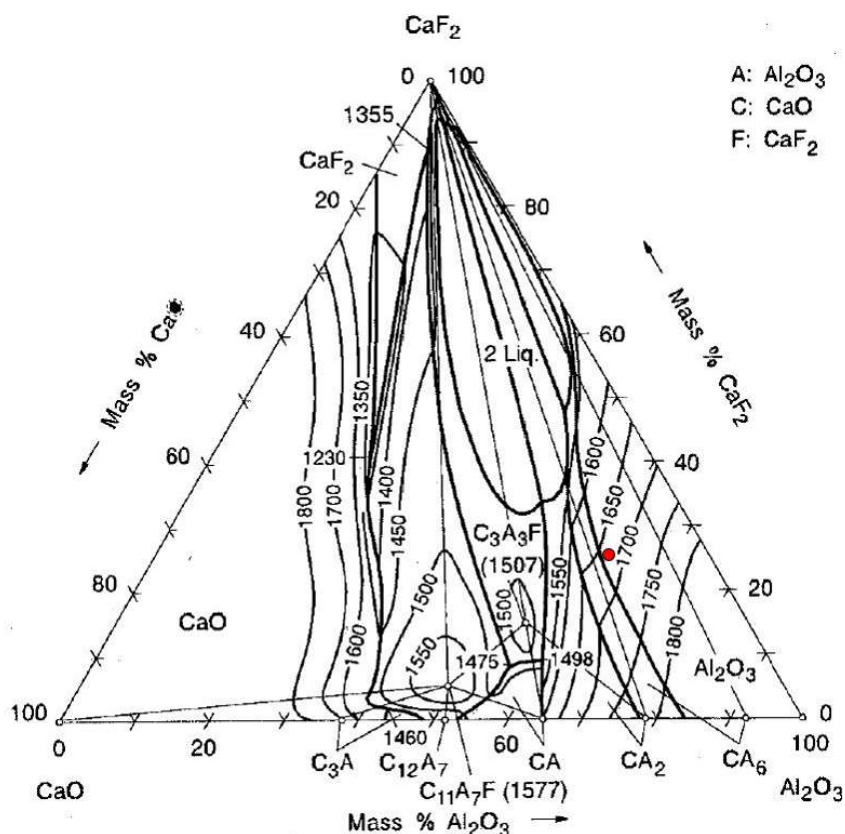


Figura 18 - Diagrama ternário de fases Al_2O_3 - CaF_2 - CaO com o ponto da composição do Teste 1

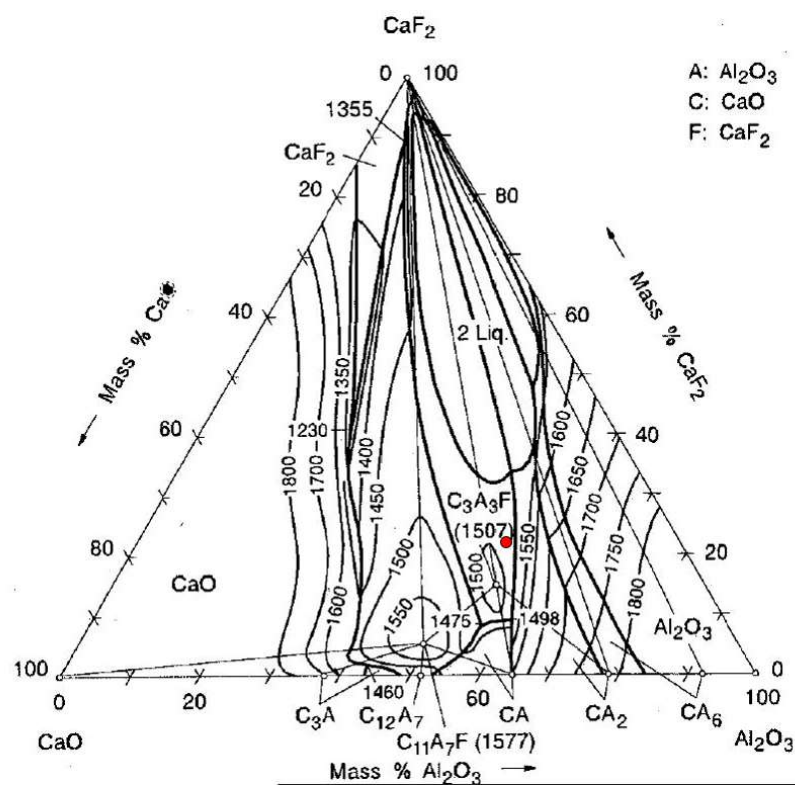


Figura 19 - Diagrama ternário de fases Al_2O_3 - CaF_2 - CaO com o ponto da composição do Teste 2

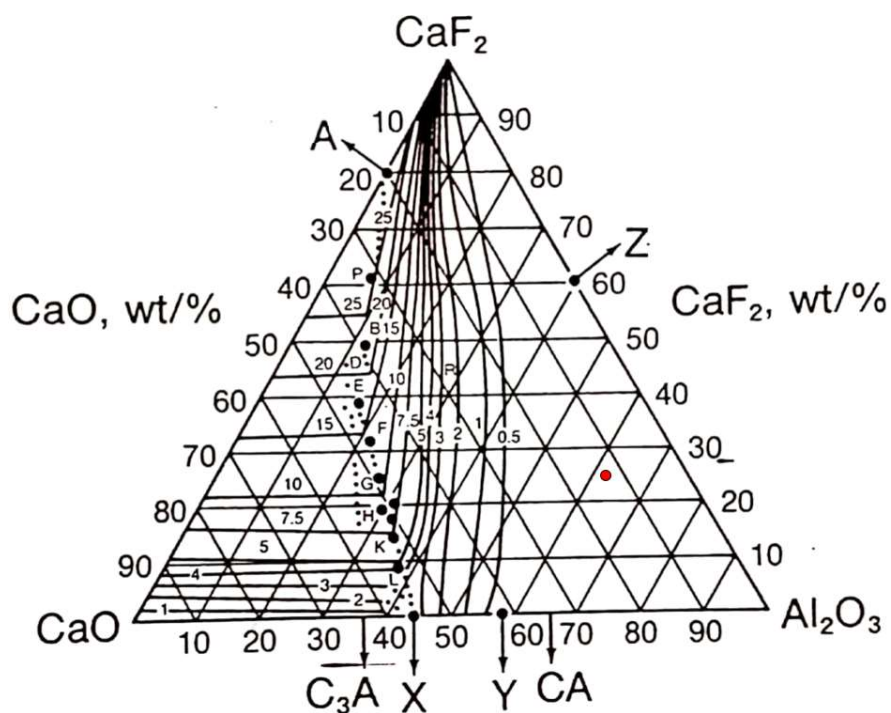


Figura 20 - Diagrama ternário de capacidade de enxofre Al_2O_3 - CaF_2 - CaO com o ponto da composição do Teste 1

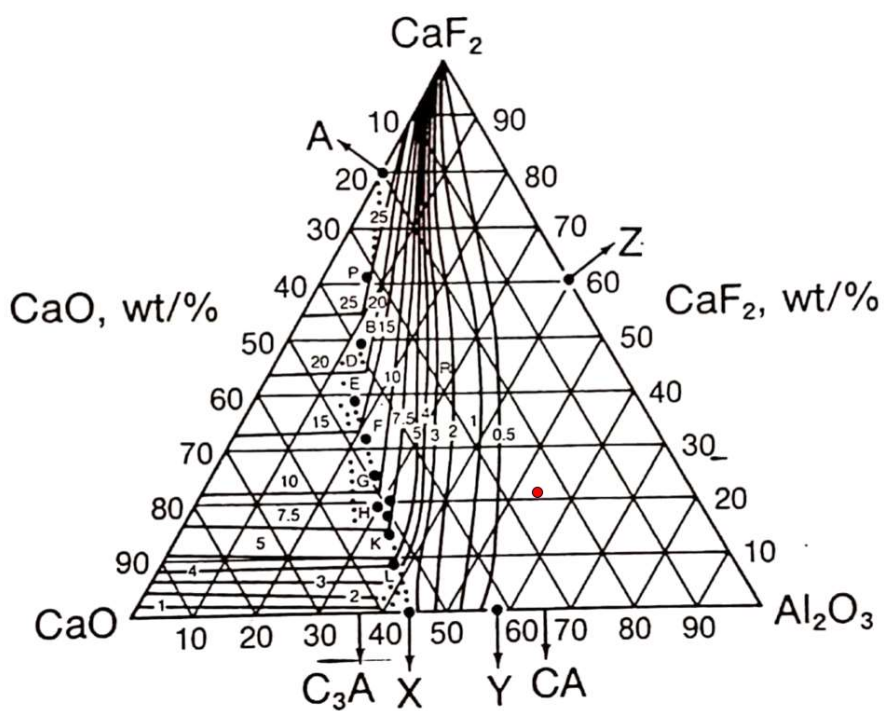


Figura 21 - Diagrama ternário de capacidade de enxofre Al_2O_3 - CaF_2 - CaO com o ponto da composição do Teste 2

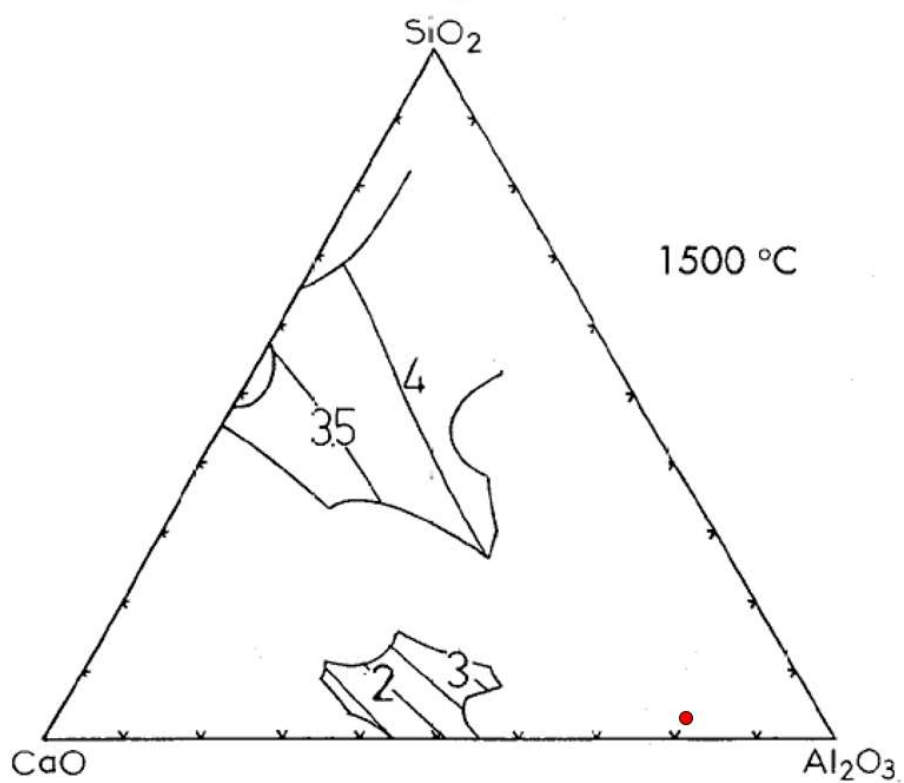


Figura 22 - Diagrama ternário Al_2O_3 - SiO_2 - CaO a 1500°C com o ponto da composição do Teste 1

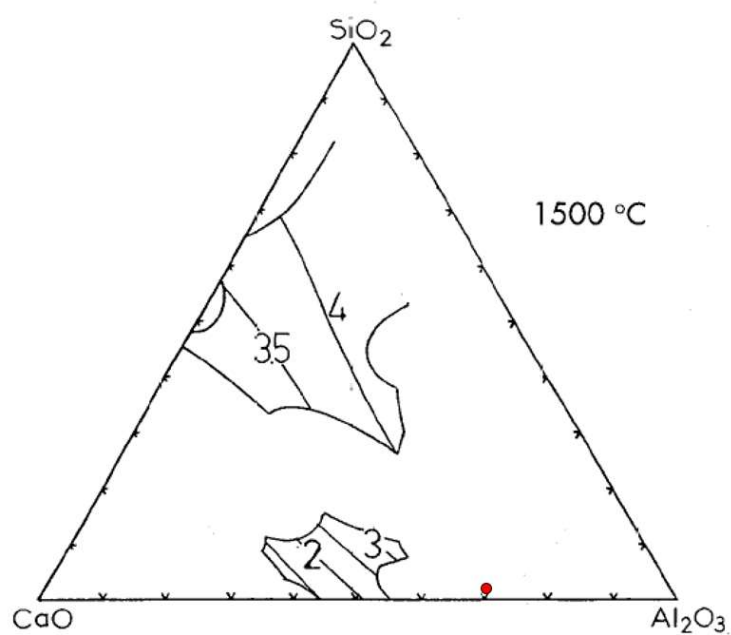


Figura 23 - Diagrama ternário Al_2O_3 - SiO_2 - CaO a 1500°C com o ponto da composição do Teste 2

5. Parte Experimental

O ferro gusa a ser dessulfurado, recebido do IPT, foi cortado em três pedaços, como mostra a Figura 24 a seguir.



Figura 24 - Pedacos de ferro gusa a ser dessulfurado

Foram feitos dois testes, um com 290g de gusa e outro com 350g, como mostra a Figura 25.



Figura 25 - Massa de gusa usado no Teste 2

Para analisar uma composição com baixo teor de cal, foram utilizados 290g de gusa, 3g de cal e 29g do pó de despoeiramento da Sala Fornos para o primeiro teste, como mostra a Figura 26. Essa proporção é equivalente a 10% de pó da Sala Fornos e 1% de cal, aproximadamente.



Figura 26 - Material utilizado para Teste 1

O gusa foi colocado em um cadinho de grafita, como mostra a Figura 27.



Figura 27 - Cadinho de grafita contendo a mistura dessulfurante e o ferro gusa

O cadinho foi então colocado em outro cadinho de alumina para proteger o cadinho de grafita. Foi colocado, então, em um forno de indução Tecnofusao, como mostram a Figura 28 e a Figura 29 a seguir.



Figura 28 - Forno de indução utilizado na experiência



Figura 29 - Forno contendo o cadinho com gusa e a mistura dessulfurante

O cadinho foi tampado no início da experiência. A temperatura foi controlada utilizando-se uma câmara de infravermelho direcionada à tampa do cadinho. Quando essa atingiu uma temperatura de aproximadamente 1500°C, a tampa foi removida.

Quando o gusa estava fundido, foram acrescentados a cal e o pó da Sala Fornos. A temperatura, que foi mantida em torno de 1500°C, foi controlada direcionando a câmara para o gusa dentro do cadinho. A mistura então foi misturada com um bastão de grafita e o material foi deixado no forno por uma hora. Ao longo desse tempo, a mistura era eventualmente observada e agitada novamente com o bastão. Após a experiência, a mistura foi vertida em uma placa de petri de Al_2O_3 , que imediatamente

estourou. O resultado do primeiro teste pode ser observado na Figura 30 a seguir.



Figura 30 - Gusa após primeira experiência de dessulfuração

Para o Teste 2, foram utilizados 350g de gusa, 35g de pó da Sala Fornos e 8,8g de cal. Essa composição corresponde a 10% de pó da Sala Fornos e 2,5% de cal.

O cadinho foi novamente colocado em outro cadinho de alumina, que por sua vez foi colocado no mesmo forno de indução. O cadinho também foi tampado no início da experiência e a temperatura foi controlada da mesma maneira, mantida em aproximadamente 1550°C por 30 minutos.

Após a segunda experiência, a mistura foi vertida em areia, o que tornou o processo muito mais seguro. O resultado do segundo teste pode ser observado na Figura 31 a seguir.



Figura 31 - Gusa após segunda experiência de dessulfuração

Ao final de cada experimento, o gusa e a escória foram retirados do cadinho e separados.



Figura 32 - Escória após experiência de dessulfuração

As amostras de gusa foram embutidas e analisadas por microscopia óptica, e sua composição final foi analisada pela empresa Falcão Bauer. As amostras de escória foram analisadas por FRX no laboratório do Departamento de Engenharia de Petróleo e de Minas da Escola Politécnica da USP (PMI).

6. Resultados

As análises de fluorescência de raio-x não ficaram prontas a tempo de serem incluídas no presente texto.

6.1. Microscopia Óptica

Foram coletadas amostras do gusa antes do experimento, chamado de Amostra Inicial, e amostras de gusa após o Teste 1 e o Teste 2. As amostras então foram embutidas em baquelite, lixadas, polidas e atacadas com nital 2% por aproximadamente 15 segundos cada. Foram então coletadas imagens de sua microestrutura com o auxílio de um microscópio óptico.

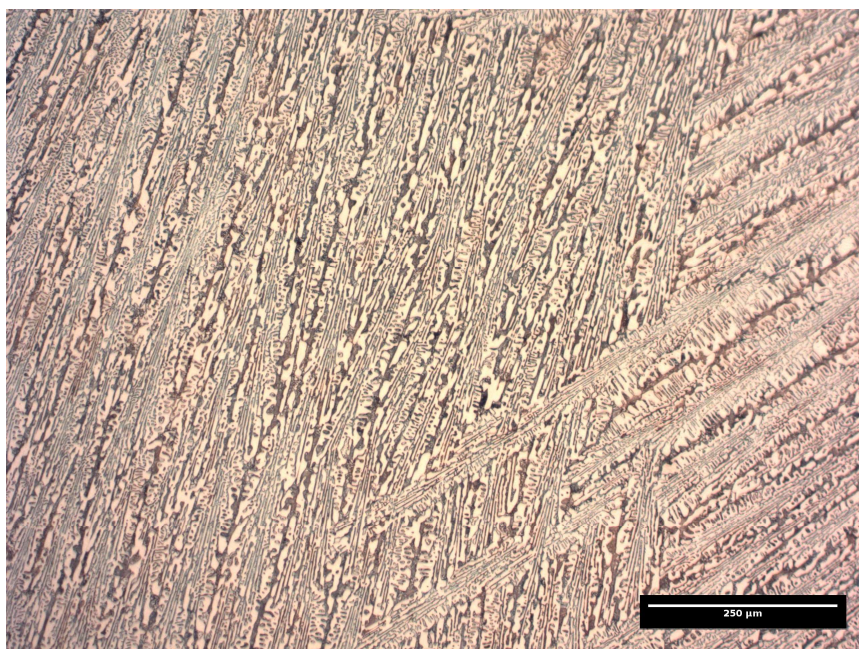


Figura 33 - Micrografia da Amostra Inicial com aumento de 100x

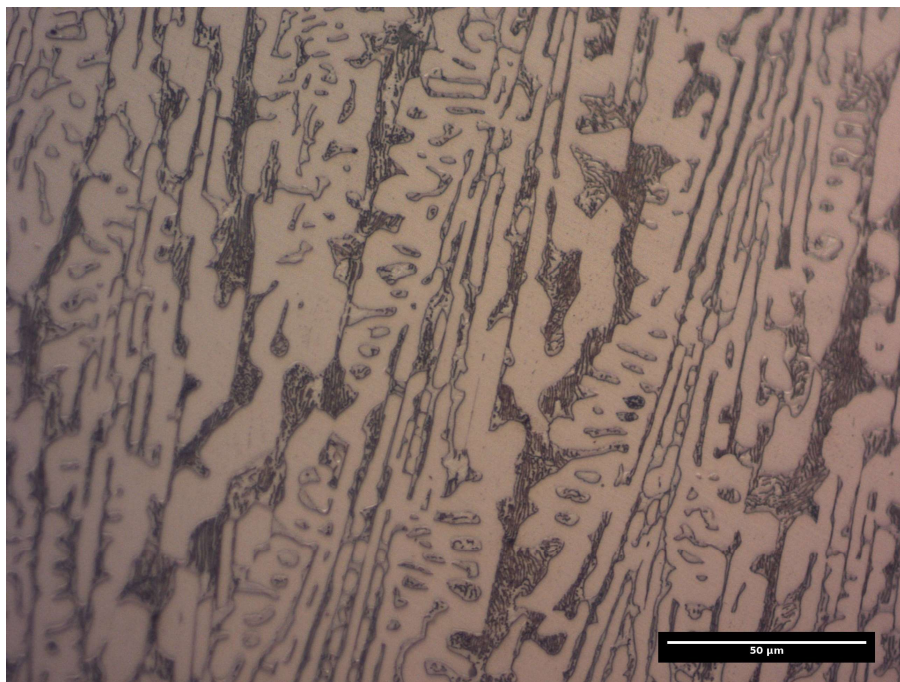


Figura 34 - Micrografia da Amostra Inicial com aumento de 500x

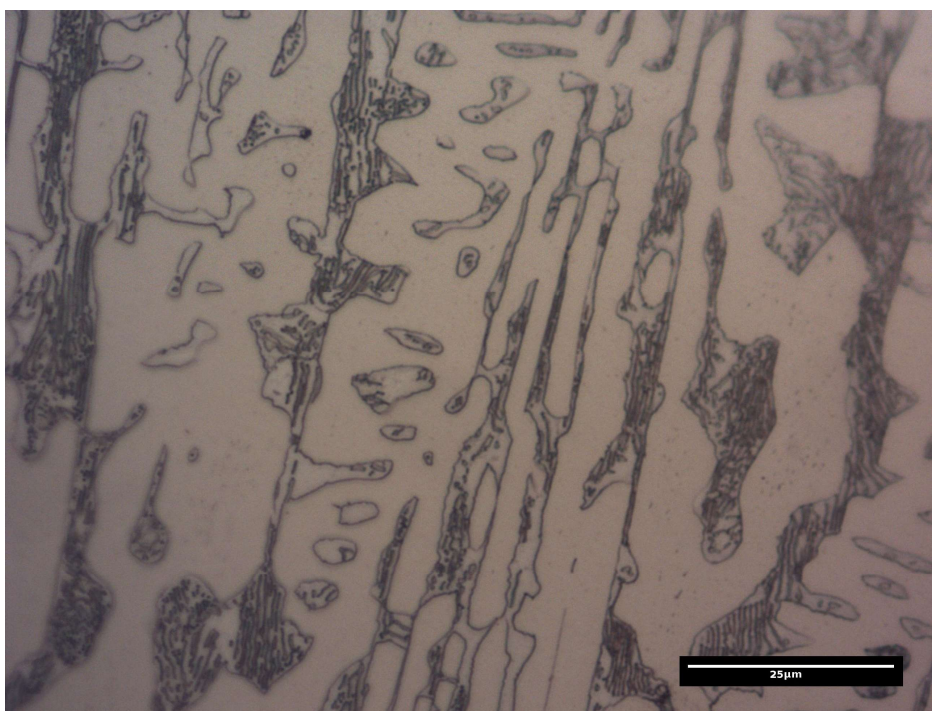


Figura 35 - Micrografia da Amostra Inicial com aumento de 1000x

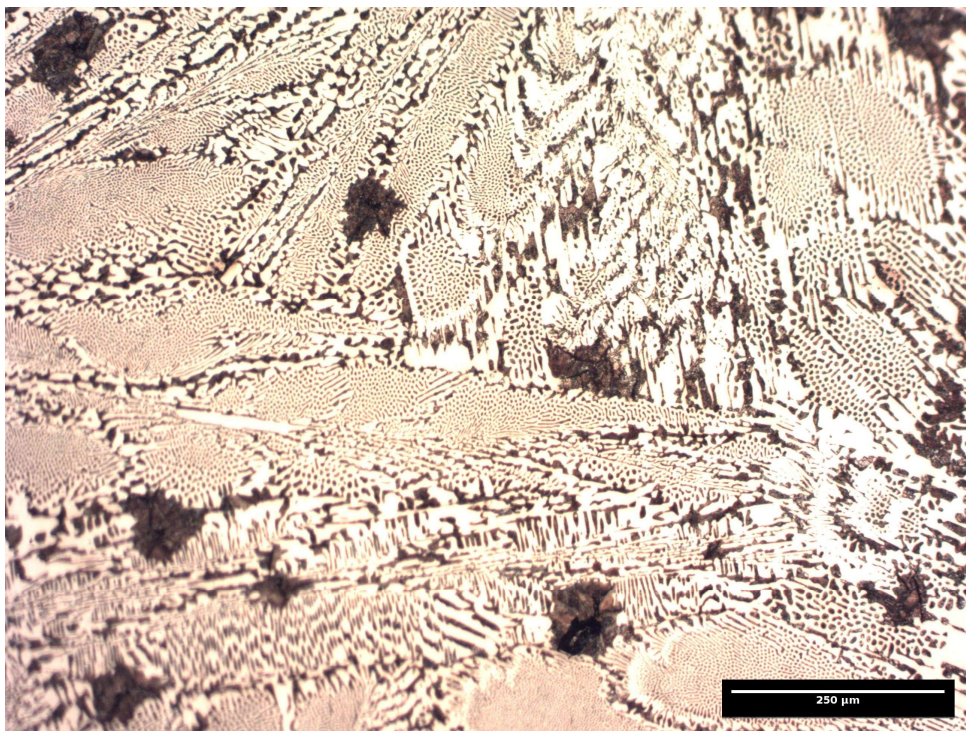


Figura 36 - Micrografia da amostra do Teste 1 com aumento de 100x

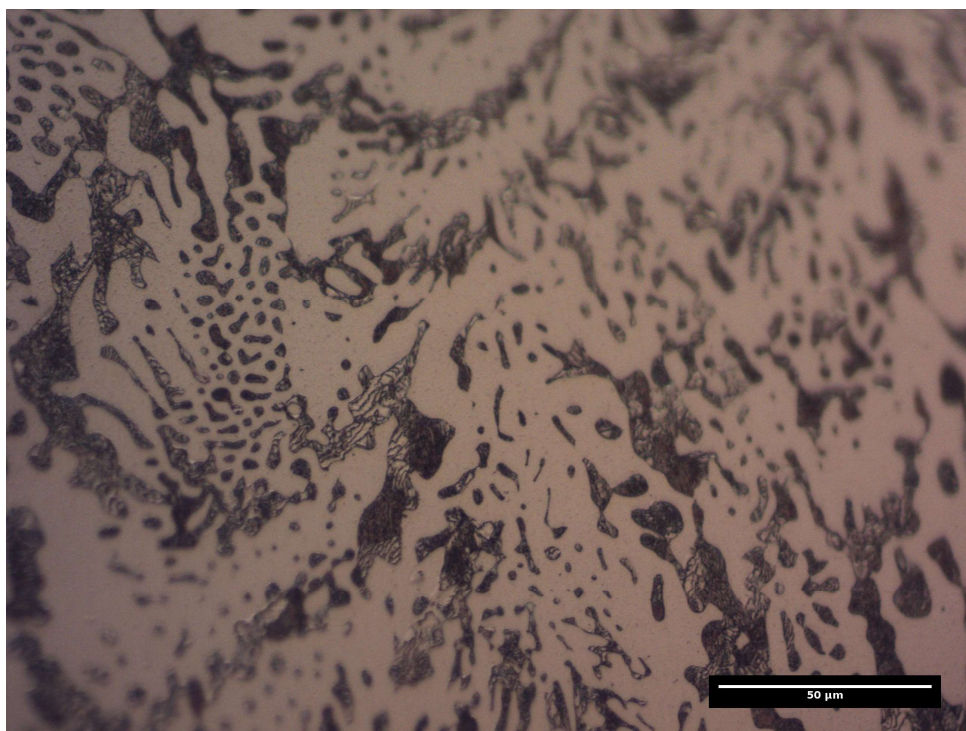


Figura 37 - Micrografia da amostra do Teste 1 com aumento de 500x

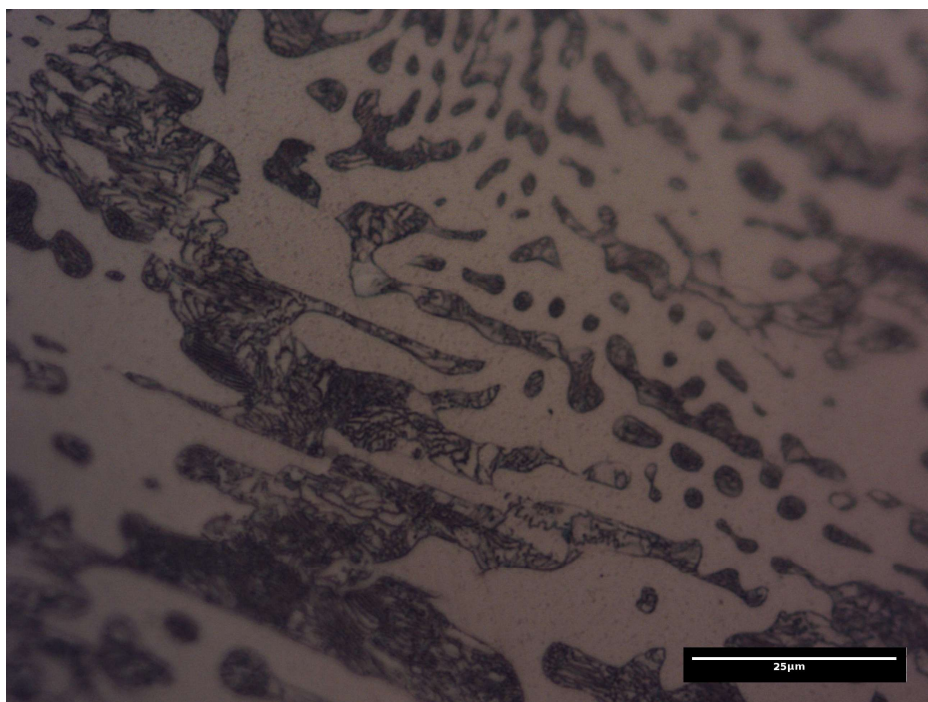


Figura 38 - Micrografia da amostra do Teste 1 com aumento de 1000x

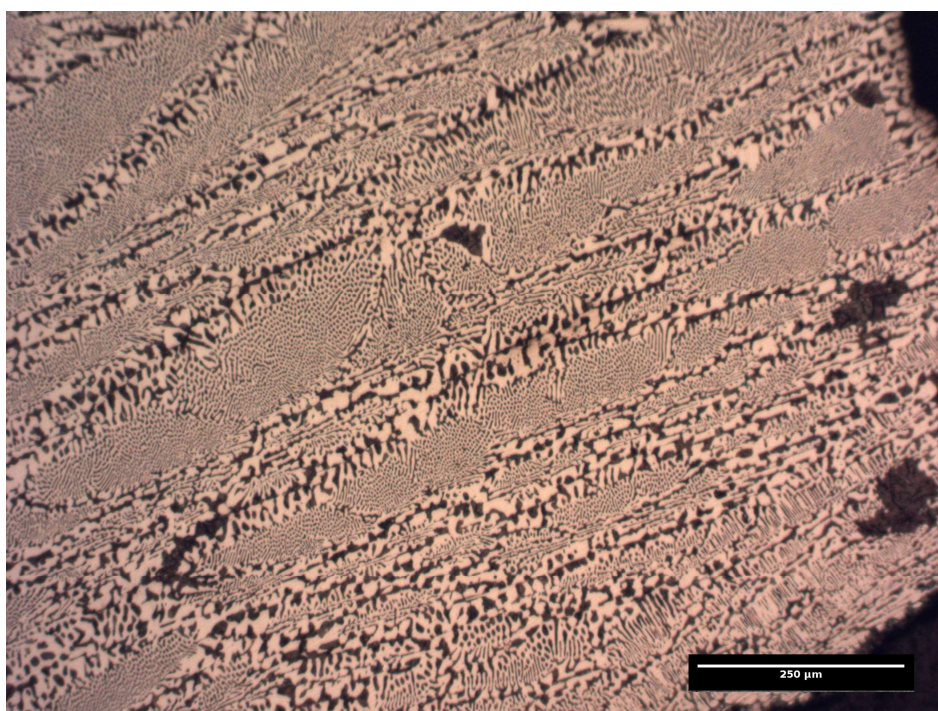


Figura 39 - Micrografia da amostra do Teste 2 com aumento de 100x

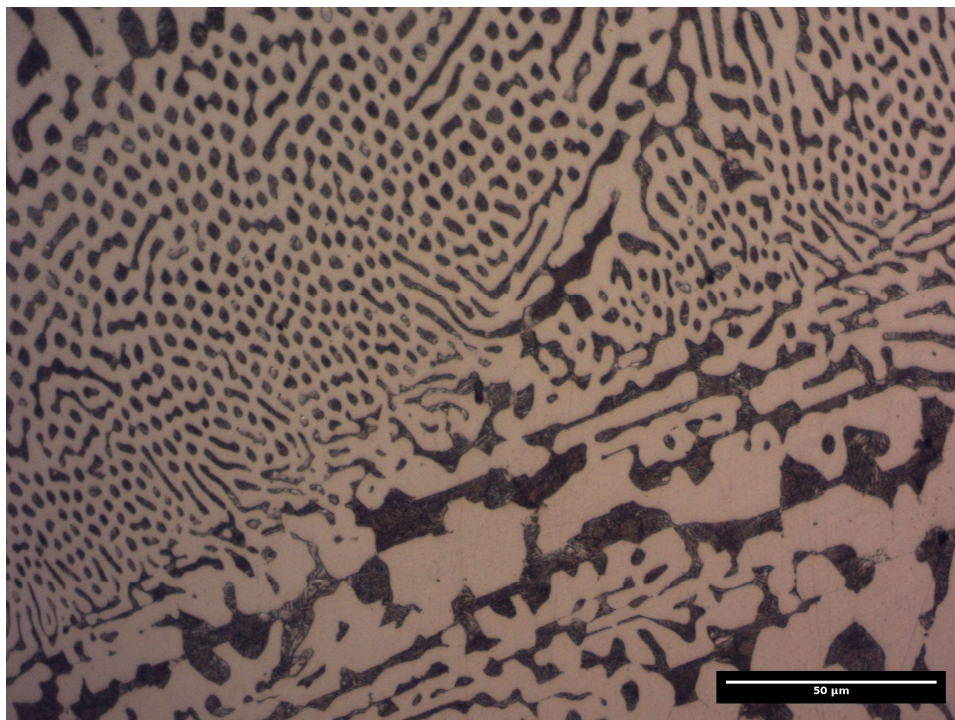


Figura 40 - Micrografia da amostra do Teste 2 com aumento de 500x

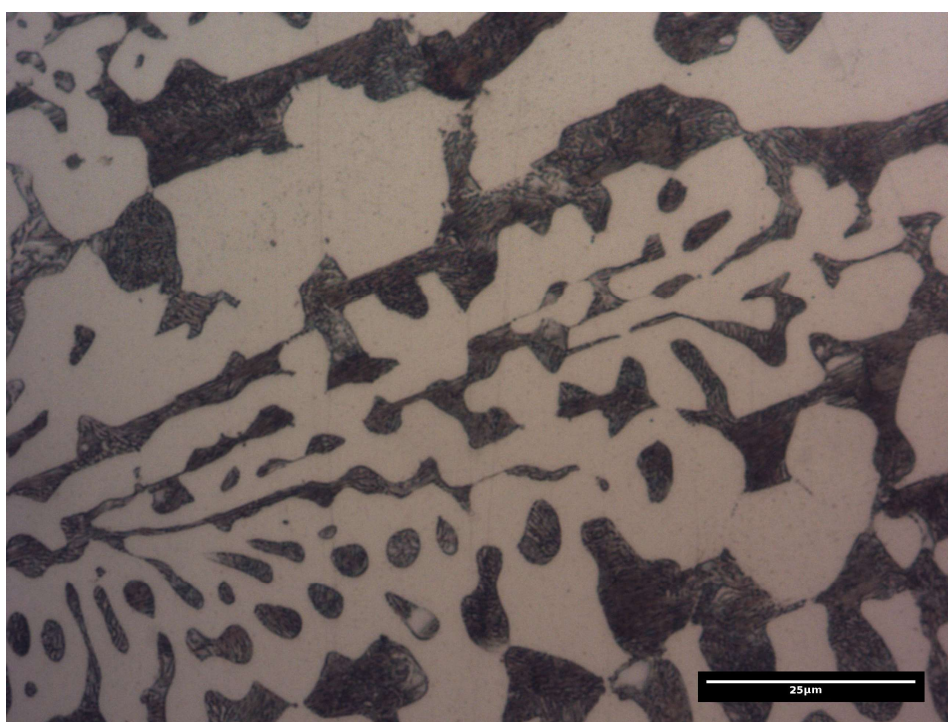


Figura 41 - Micrografia da amostra do Teste 2 com aumento de 1000x

6.2. Análise de teor de carbono e enxofre

Foram realizadas análises de teor de carbono e enxofre pela empresa Falcão Bauer. Os resultados encontram-se na Tabela 9 a seguir.

Tabela 9 - Resultados da análise de teor de carbono e enxofre

	Carbono (%)	Enxofre (%)
Amostra Inicial	4,3995	0,0024
Teste 1	4,7485	0,0123
Teste 2	5,0045	0,0002

7. Discussão

Para a reação de dessulfuração na interface entre escória e metal, a primeira deve ser fluida, altamente básica e com baixo teor de óxido de ferro. A cal, principal elemento dessulfurante, é responsável pela alta basicidade da escória, pela razão CaO/SiO_2 [1]. Essa informação é condizente com os resultados levantados durante o presente trabalho, como mostrado na Figura 17, na qual o teor de enxofre descrece com a variação da massa de CaO entre 0 e 100g.

A capacidade de enxofre ou de sulfeto de uma escória (C_S) é uma medida da habilidade da escória em absorver enxofre. Escórias com teores próximos a região de 40% CaO, 40% CaF_2 e 20% Al_2O_3 possuem ponto de fusão próximo a 1200°C e apresentam capacidade de enxofre de aproximadamente 10 [12]. Os resultados encontrados no presente trabalho, tanto referentes à localização de possíveis composições de escória no diagrama ternário quanto cálculos de capacidade de enxofre mostraram resultados distantes daqueles propostos na literatura como satisfatórios para dessulfuração, com valores de capacidade de enxofre muito inferiores e temperatura de fusão da escória muito acima de 1200°C. Esses cálculos, entretanto, são baseados em premissas, tais como a simplificação da composição da escória por apenas três compostos para análise no diagrama ternário, o que poderia levar a um resultado divergente do experimental.

A presença de alumina geralmente é usada na escória para fluidificar a cal, e o fluoreto de cálcio CaF_2 tende a diluir os outros componentes formadores de escória e diminuir seu ponto de fusão [1]. Na composição dos materiais estudados no presente trabalho, tais elementos, entretanto, estão atrelados à presença de SO_3 , proveniente do pó da Sala Fornos e da borra de alumínio. Por essa razão, o aumento no teor de borra na tentativa de aumentar o teor de Al_2O_3 e diminuir o ponto de fusão da escória não se provou eficiente, provocando uma contaminação no gusa. Dado que é importante que o ponto de fusão da escória seja baixo para a ocorrer a dessulfuração, diminuir o teor de pó tampouco seria eficiente para aumentar a dessulfuração.

8. Conclusão

Pela micrografia, é possível concluir que as fases do gusa tanto da amostra inicial quanto das das amostras de Teste 1 e 2 são perlita (regiões de dendrita), ledeburita (áreas pontilhadas) e cementita (área branca) da Figura 33, Figura 36 e Figura 39, o que corresponde às fases de equilíbrio de acordo com o diagrama de fases ferro carbono para o teor de carbono do gusa analisado no presente trabalho (4,5% de carbono).

O pó da Sala Fornos, objeto de estudo do presente trabalho, possui em sua composição componentes que auxiliam no processo de dessulfuração de ferro gusa, tais como CaF_2 , CaO , MgO e Al_2O_3 . Porém, em sua formulação, encontra-se também SO_3 . Pelos resultados levantados por cálculos e simulações, a composição química desse pó, ainda que misturada a cal, não se mostrou eficiente para a dessulfuração de ferro gusa a 1550°C . Sendo isso considerado, foram determinadas duas composições de mistura entre cal e pó do despeiramento da Sala Fornos para a experiência, a fim de comprovar a hipótese levantada pelos cálculos e simulações de que uma dessulfuração nessas condições não seria possível. Os resultados levantados na análise de teor de enxofre e carbono, entretanto, mostraram uma dessulfuração de mais de 90% para o segundo teste. Conclui-se, portanto, que o pó estudado apresenta o potencial de dessulfuração de gusa contendo 0,0024% de enxofre. Dadas as condições da experiência, não é possível determinar exatamente qual foi a divergência entre as experiências que fez com que uma gerasse resultados satisfatórios e a outra não.

9. Referências

- [1] W. G. Wilson and A. McLean, Desulfurization of iron and steel and sulfide shape control, Iron & Steel Society, 1980.
- [2] T. Rosenqvist, Principles of extractive metallurgy, Tapir Academic Press, 2004.
- [3] Votorantim Metais, “Projeto Alumina - Trim Liquor,” Prêmio de Mérito Ambiental, Alumínio, 2013.
- [4] S. Prasad, “Studies on the Hall-Heroult aluminium electrowinning process,” vol. XI, nº 3, 2000.
- [5] W. E. Haupin e F. W. B., “Electrometallurgy of aluminum,” em *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Boston, Springer, 1981.
- [6] P. A. P. Miotto, *Estudo da influência do ciclo de cozimento sobre a distribuição de temperatura em anodos de carbono*, Paraíba, 2007.
- [7] M. P. Gomes, O. M. B., T. M. Souza, V. T. A. e P. F. M., “Análise da eficiência energética em segmentos industriais selecionados,” 2017.
- [8] R. A. E. Adamian, “A energia livre de uma reação e sua constante de equilíbrio; Diagrama de Ellingham,” em *Físico- Química: Uma aplicação aos materiais*, Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 2002, pp. 109-152.
- [9] J. T. H. I. F. A. G. B. J. K. & J. E. T. R. Haddock, “New MgO-CaO based reagent for ladle treatment of steel,” *Ironmaking & steelmaking*, pp. 479-486, 1994.
- [10] J. O. K. K. M. & S. M. Yang, “Effects of operating parameters on desulfurization of molten iron with magnesium vapor produced in-situ by aluminothermic reduction of magnesium oxide,” *ISIJ international*, p. 595–602, 16 Fevereiro 2002.
- [11] D. B. Craig e T. K. McCluhan, “Desulfuration Agent”. Estados Unidos da América Patente 4,941,914, 17 julho 1990.
- [12] H. S. Ray, Introduction to melts: molten salts, slags and glasses, Allied publishers, 2006.
- [13] E. T. Turkdogan, Fundamentals of steelmaking, Institute of Materials, 1996.
- [14] E. B. Smith, Basic Chemical Thermodynamics, Londres: Emperial College Press, 2014.
- [15] B. Deo and R. Boom, Fundamentals of steelmaking metallurgy, Prentice Hall, 1993.
- [16] S. M. Hume, “Anode reactivity,” 1999.
- [17] W. T. Lankford, The Making, Shaping, And Treating Of Steel, United States Steel Corp, 1998.
- [18] Verlag Stahleisen MBH, Slag Atlas, Düsseldorf: Verein Deutscher Eisenhüttenleute, 1981.
- [19] Royal Institute of Technology, “Slag-metal equilibrium calculations for estimation of oxygen activity in molten steel during ladle treatment”.

APÊNDICE A – Cálculo da partição de enxofre para o Teste 1

$$m_{\text{escória}} = \frac{\%i^{\circ}\text{metal} * m_{\text{metal}} - \%i_{\text{eq metal}} * m_{\text{metal}}}{\text{Li} * \%i_{\text{eq metal}} - \%i^{\circ}\text{escória}}$$

$$32 = \frac{0,00014 * 290 - 0,00004 * 290}{\text{Li} * 0,00004 - 0,002350435}$$

$$\text{Li} = 81,42$$

APÊNDICE B – Cálculo da constante de equilíbrio da reação de enxofre para Teste 1

$$1/2 \text{ S}_2 = [\text{S}]$$

$$\Delta G^{\circ} = -143556,4854 + 28,41004184 * T$$

$$\Delta G^{\circ} = -143556,4854 + 28,41004184 * 1823$$

$$\Delta G^{\circ} = -91765$$

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}}{R * T}\right)$$

$$K = \exp\left(\frac{91765}{8,3 * 1823}\right)$$

$$K_s = 425,89$$

APÊNDICE C – Cálculo do coeficiente de atividade do enxofre para Teste 1

$$\log(f_s) = \text{SOMATÓRIA}(e * \%i)$$

$$f_s = 1,043701958$$

$$\begin{aligned} e_{\text{Al}}(\text{S}) &= 0,035 \\ e_{\text{C}}(\text{S}) &= 0,11 \\ e_{\text{Cr}}(\text{S}) &= -0,011 \\ e_{\text{Mn}}(\text{S}) &= -0,026 \\ e_{\text{N}}(\text{S}) &= 0,007 \\ e_{\text{O}}(\text{S}) &= -0,27 \\ e_{\text{P}}(\text{S}) &= 0,029 \\ e_{\text{S}}(\text{S}) &= -0,028 \\ e_{\text{Si}}(\text{S}) &= 0,063 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{Al} &= 51,32\% \\ \% \text{C} &= 0,00\% \\ \% \text{Cr} &= 0,09\% \\ \% \text{Mn} &= 0,00\% \\ \% \text{N} &= 0 \\ \% \text{O} &= 0 \\ \% \text{P} &= 0,04\% \\ \% \text{S} &= 0,00\% \\ \% \text{Si} &= 0,97\% \end{aligned}$$

APÊNDICE D – Cálculo da constante de equilíbrio da reação de oxigênio para Teste

1

$$\frac{1}{2} \text{O}_2 = [\text{O}]$$

$$\Delta G^\circ = -117154,8117 - 2,887029289 * T$$

$$\Delta G^\circ = -117154,8117 - 2,887029289 * 1823$$

$$\Delta G^\circ = -122417,8661$$

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{R * T}\right)$$

$$K = \exp\left(\frac{122418}{8,3 * 1823}\right)$$

$$K = 3218,00$$

APÊNDICE E – Cálculo da pressão parcial de oxigênio para Teste 1

$$\log(f_o) = \text{SOMATÓRIA}(e * \%i)$$

$$f_o = 0,986432744$$

$e_{\text{Al}}(\text{O}) = -3,9$
 $e_{\text{C}}(\text{O}) = -0,13$
 $e_{\text{Cr}}(\text{O}) = -0,04$
 $e_{\text{Mn}}(\text{O}) = -0,021$
 $e_{\text{N}}(\text{O}) = 0,057$
 $e_{\text{O}}(\text{O}) = -0,2$
 $e_{\text{P}}(\text{O}) = 0,07$
 $e_{\text{S}}(\text{O}) = -0,133$
 $e_{\text{Si}}(\text{O}) = -0,131$

$\% \text{Al} = 0,00\%$
 $\% \text{C} = 4,30\%$
 $\% \text{Cr} = 0,00\%$
 $\% \text{Mn} = 0,00\%$
 $\% \text{N} =$
 $\% \text{O} = 0$
 $\% \text{P} = 0,08\%$
 $\% \text{S} = 0,01\%$
 $\% \text{Si} = 0,29\%$

$$h_0 = \% \text{O} * f_o$$

$$\% \text{O} = 1$$

$$h_0 = 1 * 0,98643$$

$$h_0 = 0,98643$$

$$K = \frac{h_0}{(p_{O_2})^{1/2}}$$

$$3218,00 = \frac{0,98643}{(p_{O_2})^{1/2}}$$

$$p_{O_2}^{1/2} = 0,000307$$

APÊNDICE F – Cálculo da capacidade de enxofre para Teste 1

$$LS = \frac{(\%S)_{escória}}{(\%S)_{metal}} = K_s \cdot f_s \cdot Cs^{-2} \cdot p_{O_2}^{1/2}$$

$$81,42 = \frac{(\%S)_{escória}}{(\%S)_{metal}} = \frac{425,89 \cdot 1,044 \cdot Cs^{-2}}{0,000306536}$$

$$Cs^{-2} = 5,6146E-05$$

APÊNDICE G – Cálculo da partição de enxofre para o Teste 2

$$m_{escória} = \frac{\%i_{metal} \cdot m_{metal} - \%i_{eq\ metal} \cdot m_{metal}}{Li \cdot \%i_{eq\ metal} - \%i_{escória}}$$

$$32 = \frac{0,00014 \cdot 350 - 0,00004 \cdot 350}{Li \cdot 0,00004 - 0,0021}$$

$$Li = 71,79$$

APÊNDICE H – Cálculo da constante de equilíbrio da reação de enxofre para Teste

2

$$\frac{1}{2} S_2 = [S]$$

$$\Delta G^\circ = -143556,4854 + 28,41004184 \cdot T$$

$$\Delta G^\circ = -143556,4854 + 28,41004184 \cdot 1823$$

$$\Delta G^\circ = -91765$$

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{R \cdot T}\right)$$

$$K = \exp\left(\frac{-91765}{8,3 \cdot 1823}\right)$$

$$K_s = 425,89$$

APÊNDICE I – Cálculo do coeficiente de atividade do enxofre para Teste 2

$$\log(f_s) = \text{SOMATÓRIA}(e * \%i)$$

$$f_s = 1,038437397$$

$$e_{\text{Al}}(S) = 0,035$$

$$e_{\text{C}}(S) = 0,11$$

$$e_{\text{Cr}}(S) = -0,011$$

$$e_{\text{Mn}}(S) = -0,026$$

$$e_{\text{N}}(S) = 0,007$$

$$e_{\text{O}}(S) = -0,27$$

$$e_{\text{P}}(S) = 0,029$$

$$e_{\text{S}}(S) = -0,028$$

$$e_{\text{Si}}(S) = 0,063$$

$$\% \text{Al} = 51,32\%$$

$$\% \text{C} = 0,00\%$$

$$\% \text{Cr} = 0,09\%$$

$$\% \text{Mn} = 0,00\%$$

$$\% \text{N} = 0$$

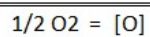
$$\% \text{O} = 0$$

$$\% \text{P} = 0,04\%$$

$$\% \text{S} = 0,00\%$$

$$\% \text{Si} = 0,97\%$$

APÊNDICE J – Cálculo da constante de equilíbrio da reação de oxigênio para Teste 2



$$\Delta G^\circ = -117154,8117 - 2,887029289 * T$$

$$\Delta G^\circ = -117154,8117 - 2,887029289 * 1823$$

$$\Delta G^\circ = -122417,8661$$

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{R * T}\right)$$

$$K = \exp\left(\frac{-122418}{8,3 * 1823}\right)$$

$$K = 3218,00$$

APÊNDICE K – Cálculo do pressão parcial de oxigênio para Teste 2

$$\log(f_o) = \text{SOMATÓRIA}(e * \%i)$$

$$f_o = 0,986432744$$

$$e_{Al}(O) = -3,9$$

$$e_{C}(O) = -0,13$$

$$e_{Cr}(O) = -0,04$$

$$e_{Mn}(O) = -0,021$$

$$e_{N}(O) = 0,057$$

$$e_{O}(O) = -0,2$$

$$e_{P}(O) = 0,07$$

$$e_{S}(O) = -0,133$$

$$e_{Si}(O) = -0,131$$

$$h_0 = \%O * f_o$$

$$\%O = 1$$

$$h_0 = 1 * 0,98643$$

$$h_0 = 0,98643$$

$$\%Al = 0,00\%$$

$$\%C = 4,30\%$$

$$\%Cr = 0,00\%$$

$$\%Mn = 0,00\%$$

$$\%N =$$

$$\%O = 0$$

$$\%P = 0,08\%$$

$$\%S = 0,01\%$$

$$\%Si = 0,29\%$$

$$K = \frac{h_0}{(p_{O_2})^{1/2}}$$

$$3218,00 = \frac{0,98643}{(p_{O_2})^{1/2}}$$

$$p_{O_2}^{1/2} = 0,000307$$

APÊNDICE L – Cálculo da capacidade de enxofre para Teste 2

$$LS = \frac{(\%S)_{escória}}{(\%S)_{metal}} = \frac{K_s * f_s * Cs-2}{p_{O_2}^{1/2}}$$

$$71,79 = \frac{(\%S)_{escória}}{(\%S)_{metal}} = \frac{425,89 * 1,038 * Cs-2}{0,000307}$$

$$Cs-2 = 4,97588E-05$$