

PARÂMETROS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS DE MISTURAS DESSULFURANTES À BASE DE CaO, MgO, SiO₂ E CaF₂

Felipe Nylo de Aguiar¹

Heitor Cristo Clem de Oliveira²

Sayd Farage David³

Ramiro da Conceição Nascimento⁴

José Roberto de Oliveira⁵

Resumo

Este trabalho apresenta uma análise cinética e termodinâmica da utilização de misturas à base de resíduo de mármore na dessulfuração de ferro-gusa. Para a realização da dessulfuração foram utilizados: cal, resíduo de mármore, fluorita e ferro-gusa. Diferentes misturas destes materiais foram adicionadas em um banho de ferro-gusa a 1.450°C. Amostras do metal foram retiradas através de amostradores a vácuo nos tempos de 5, 10, 15, 20 e 30 minutos e feitas suas análises para checar a variação de enxofre. Com base nos resultados das análises químicas do metal e da mistura dessulfurante utilizadas, são calculados a capacidade de sulfeto das misturas, o coeficiente de partição de enxofre e os valores do coeficiente de transporte de massa do enxofre. Os resultados obtidos mostram a viabilidade técnica da utilização do resíduo como agente dessulfurante.

Palavras-chave: Resíduo de mármore; Fluorita; Dessulfuração de ferro-gusa.

THERMODYNAMIC AND KINETIC PARAMETERS OF MIXTURES DESULFURIZING THE MADE WITH CaO, MgO, SiO₂ AND CaF₂

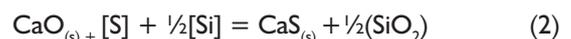
Abstract

This paper presents an analysis of the kinetics and thermodynamics of marble residue mixtures utilisation on desulfurization of pig iron. The desulfurization was carried out using lime, marble residue, fluorite and pig iron. Different mixtures of these materials were added into a bath of pig iron at 1,450°C. Metal samples were collected via vacuum samplers at times of 5, 10, 15, 20 and 30 minutes, in order to check the variation of sulfur content. Based on the results of chemical analysis of the metal and the desulfurizer mixture, the sulfide capacity of mixtures, the sulfur partition coefficient and the sulfur mass transport coefficient values were calculated. The results show the technical feasibility of using marble waste as desulfurizer agent.

Key words: Marble waste; Fluospar; Hot metal desulphurization.

I INTRODUÇÃO

A cal é o agente dessulfurante ferro gusa mais utilizado industrialmente. A dessulfuração do ferro gusa através da cal pode ser calculada de acordo com a Equação 1, ou do silício, pela Equação 2 dependendo dos teores de carbono e silício do metal líquido:⁽¹⁾



O teor de equilíbrio do enxofre com o CaO a 1.450°C chega a 4 ppm. Quando não se atinge esse teor, conclui-se que se deve a uma limitação cinética do processo.

¹Engenheiro Metalúrgista, MSc da ArcelorMittal Tubarão. ArcelorMittal Tubarão, Av. Brigadeiro Eduardo Gomes, 930, Jardim Limoeiro, Cep 29163-970, Serra, ES, Brasil. E-mail: felipenylo@gmail.com

²Graduando em Engenharia Metalúrgica do Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, Av. Vitória, 1729, Bairro Jucutuquara, Cep 29040-780, Vitória, ES, Brasil. E-mail: heitorclem@hotmail.com

³Mestrando do Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PROPEMM, Av. Vitória, 1729, Jucutuquara, Cep 29040-780, Vitória, ES, Brasil. E-mail: saydfd@gmail.com

⁴Professor Doutor do Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais – PROPEMM do Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, Av. Vitória, 1729, Jucutuquara, Cep 29040-780, Vitória, ES, Brasil. E-mail: ramiro@ifes.edu.br

⁵Professor Doutor do Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais – PROPEMM, Av. Vitória, 1729, Jucutuquara, Cep 29040-780, Vitória, ES, Brasil. E-mail: jroberto@ifes.edu.br

Para estimar a eficiência de dessulfuração de uma mistura são usados os seguintes parâmetros: basicidade ótica (Λ), capacidade de sulfeto (C_s)⁽¹⁾ e coeficiente de partição (L_s). A basicidade ótica compara a capacidade de doação de elétrons de certo óxido em relação ao CaO. Os valores de basicidade ótica usados são: 1 - para CaO; 0,78 - para MgO; 0,47 - para SiO₂ e 0,67 - para CaF₂.

Young et al.⁽²⁾ apresentam uma relação da capacidade de sulfeto e da basicidade ótica representada pelas Equações 3 e 4, válidas para $\Lambda < 0,8$ e $\Lambda \geq 0,8$, respectivamente:

$$\log C_s = -13,913 + 42,84\Lambda - 23,82\Lambda^2 - \frac{11710}{T} - 0,02223 \cdot (\%SiO_2) - 0,02275 \cdot (\%Al_2O_3) \quad (3)$$

$$\log C_s = -0,6261 + 0,4808\Lambda + 0,7197\Lambda^2 + \frac{1697}{T} - \frac{2587\Lambda}{T} + 0,0005144 \cdot (\%FeO) \quad (4)$$

A capacidade de sulfeto mede a capacidade termodinâmica de uma escória ou mistura de remover enxofre do metal líquido. Então, utilizando-se estas equações termodinâmicas é possível encontrar o teor de enxofre de equilíbrio e a partição de enxofre entre escória e metal $L_s = (\%S_{eq})/[\%S_{eq}]$, onde:

$$\log L_s = \log \left(\frac{\%Seq}{[\%Seq]} \right) = -\frac{935}{T} + 1,375 + \log C_s + \log f_s - \log h_o \quad (5)$$

A cinética da reação global de dessulfuração consiste em diferentes etapas de transporte de massa,⁽¹⁻⁵⁾ e pode ser descrita pela Equação 6:⁽³⁻⁵⁾

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = k \cdot [\%S_o - \%S_{eq}] \quad (6)$$

onde k é constante de velocidade da reação, S_o é o teor de enxofre inicial no metal e S_{eq} é o teor de enxofre de equilíbrio no metal.

Nita⁽⁵⁾ relata que ocorre uma intensificada transferência do enxofre nos estágios iniciais do processo, devido ao maior teor inicial de enxofre no metal líquido.

Chushao e Xin⁽⁶⁾ mostram que k também aumenta com o aumento de CaF₂ em mistura com o CaO, na faixa de 0 a 10%.

Ohya⁽⁷⁾ aponta que, quando 15% de cada partícula de CaO é convertida em CaS, o poder dessulfurante desse reagente é praticamente anulado, porque essa camada de CaS é sólida, reduzindo a velocidade da difusão do enxofre para níveis industrialmente insignificantes. Entretanto, com a adição de CaF₂, essa camada torna-se líquida, favorecendo a dessulfuração. Niedringhaus e Fruehan⁽⁸⁾ mostram que a formação de fase líquida é crítica para a efetiva dessulfuração.

Finalmente, devido aos altos teores de CaO, além de MgO, o resíduo de mármore apresenta potencialidade para sua utilização na fabricação de aço como agente dessulfurante. Então, o objetivo deste estudo é avaliar a viabilidade técnica da utilização desse resíduo no processo de dessulfuração de ferro-gusa.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais usados para a realização dos experimentos foram: resíduo de mármore cal virgem, fluorita e ferro-gusa. O resíduo foi homogeneizado através de um misturador rotativo por 4 horas. Em seguida, foi retirada uma amostra de 1 kg de resíduo e encaminhada para análise granulométrica por difração em um granulômetro a laser da marca Malvern modelo Mastersizer 3000.

As análises químicas foram realizadas em um espectrômetro por fluorescência de raios X, Axios Advanced da PANalytical. A composição química do resíduo de mármore usado foi 70,5% de CaCO₃; 24,8% de MgCO₃; 3,3% de SiO₂. A do ferro-gusa foi de 5,0% de C; 0,27% de Si; 0,38% de Mn; 0,065% de P; 0,025% de S. Considerando a decomposição dos carbonatos quando atingem o banho, a composição da escória formada pelo resíduo é: 72,7% de CaO; 21,2% de MgO; 6,1% de SiO₂. Além de 72,7% de CaO. O resíduo também apresenta um teor de cerca de 21% de MgO. O tamanho médio das partículas do resíduo é de aproximadamente 69 μ m, com uma distribuição granulométrica heterogênea, onde quase 43% das partículas têm tamanho até 38 μ m.

Após a caracterização do resíduo, foram preparadas as misturas. A definição da massa de CaO a ser usada nos experimentos é feita com base em dados industriais da operação do Kambara Reactor (KR) da Arcelor-Mittal Tubarão e igual a 9,62 kg/t, ou 0,962% da massa do gusa. Com esse consumo de CaO, foi atingida uma média de retirada de enxofre de 92%. Nos experimentos realizados neste estudo, foram feitos os quatro tipos de adições apresentados na Tabela 1. A quantidade de CaO

Tabela 1. Adições utilizadas neste trabalho em gramas e em porcentagens

Adições	CaO	MgO	SiO ₂	CaF ₂	Total
1) C	7,22 g - 100,0%				7,22 g
2) CF	6,64 g - 92,0%			0,58 g - 8,0%	7,22 g
3) R	7,22 g - 68,7%	2,61 g - 24,8%	0,60 g - 5,7%		10,50 g
4) RF	6,64 g - 65,0%	2,40 g - 23,6%	0,56 g - 5,5%	0,58 g - 5,7%	10,18 g

Para o caso de R e RF foram gerados 7,64 g e 7,03 g de CO₂ respectivamente; (C) CaO puro; (CF) CaO e CaF₂; (R) resíduo; (RF) resíduo e CaF₂.

sempre é proporcional à massa do gusa. Quando o CaF_2 é utilizado juntamente com o CaO , a proporção destes materiais é de 92% de CaO e 8% de CaF_2 . Então, na realização dos experimentos, foi usada massa de 750 g de gusa, sendo feitas as considerações já elaboradas, para o cálculo da quantidade de agente dessulfurante. Os materiais utilizados neste trabalho foram adicionados na forma de pó.

Para a realização dos experimentos, o ferro-gusa foi carregado em cadinhos de grafite de alta pureza e então iniciado o aquecimento, em um forno de resistência MAITEC, modelo FEE-1700/V, mostrado na Figura 1.

A injeção de argônio comercial foi feita com a finalidade de deixar o ambiente inerte dentro do forno, a uma vazão de 6 NL/min. Em nenhum dos experimentos foi observada a formação de escória antes da adição das misturas, o que comprovou que o ambiente estava inerte.

Uma vez atingida a temperatura de trabalho (1.450°C), verificou-se a completa fusão do gusa e, em seguida, feitas as adições dos materiais dessulfurantes. O tempo de reação passou a ser contado imediatamente após o carregamento. A retirada de amostras foi feita antes das adições e nos tempos de 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 20 minutos e 30 minutos após as adições. Em cada um dos experimentos a agitação do banho foi feita por meio de um agitador mecânico posicionado em cima do forno, com a agitação interrompida a cada retirada de amostra e, logo após, reiniciada. A rotação do agitador foi de 1.200 RPM. Feitos os experimentos, determinou-se a

variação do teor de enxofre no metal por meio de análise química por combustão direta infravermelho em equipamento LECO, modelo CS-444 LS. Essa análise foi feita na Arcelor Mittal Tubarão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Resultados

3.1.1 Realização dos experimentos

Feitos os experimentos citados, chegou-se aos resultados mostrados na Tabela 2, que apresenta os teores iniciais e finais para cada experimento, que foram usados para calcular o grau de dessulfuração (η_s) de cada experimento.

A Equação 7 representa a forma de cálculo do grau de dessulfuração (η_s):

$$\eta_s = \frac{([\%S_i] - [\%S_f]) \cdot 100}{[\%S_i]} \quad (7)$$

A Figura 2a apresenta este parâmetro em cada experimento. A variação do teor de enxofre nos diferentes tempos de tratamento é apresentada na Figura 2b.

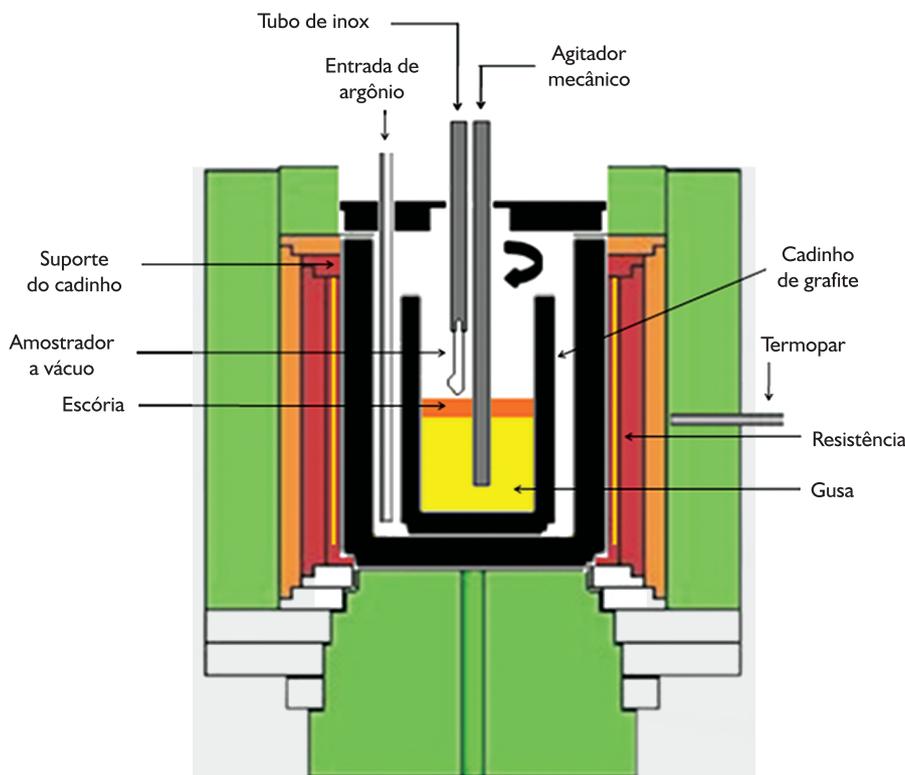


Figura 1. Esquema do forno usado.

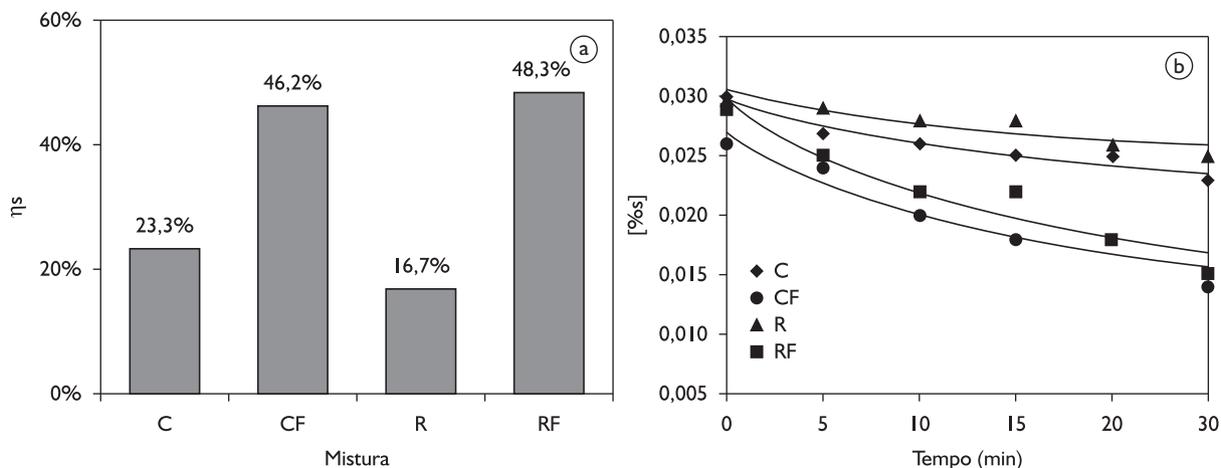


Figura 2. a) Grau de dessulfuração (η_s) em cada mistura. b) Variação do teor de enxofre em relação ao tempo de tratamento.

Pela Figura 2, pode-se observar que as misturas CF e RF apresentam resultados melhores, com maiores graus de dessulfuração, que as adições apenas de CaO ou Resíduo, sendo que a adição da mistura RF obteve o maior η_s .

A basicidade óptica de cada mistura usada neste estudo, apresentada na Tabela 3, pode ser calculada pela Equação 8:

$$\Lambda_{mistura} = \frac{\sum (n_i \cdot X_i \cdot \Lambda_i)}{\sum n_i \cdot X_i} \quad (8)$$

A relação entre a C_s e a Λ para misturas com $\Lambda \geq 0,8$ é representada pela Equação 4.⁽⁵⁾ Como neste estudo todas as misturas apresentam $\Lambda \geq 0,8$, usa-se esta equação para calcular a C_s de cada mistura. Os resultados são também apresentados na Tabela 3.

Conhecendo os valores de C_s é possível calcular a partição de enxofre de equilíbrio (L_s), pela Equação 5, para as diferentes misturas, que é outra maneira de mostrar a eficiência da dessulfuração, sob o ponto de vista termodinâmico. Entretanto, para usar esta equação é preciso definir a atividade do oxigênio. Considerando um aço desoxidado ao alumínio com 10 ppm de oxigênio (0,001%), chega-se aos resultados apresentados na Tabela 3.

Os valores de basicidade óptica C_s , L_s e porcentagem de enxofre de equilíbrio e de enxofre final são apresentados na Tabela 3. A Figura 3 mostra a variação de C_s e L_s com a basicidade óptica.

O método de cálculo da porcentagem de Enxofre de Equilíbrio é apresentado no item 3.1.2. O método de cálculo da porcentagem de Enxofre de Equilíbrio é apresentado a seguir.

Observa-se da Tabela 3 que, à medida que a basicidade óptica aumenta, aumentam também C_s , L_s e diminui a porcentagem de enxofre de equilíbrio.

Tabela 2. Porcentagens inicial e final de enxofre para cada experimento

%S Inicial	%S Final	Reagente	Tipo de reagente
0,030	0,023	7,22 g	CaO (C)
0,026	0,014	7,22 g	CaO + CaF ₂ (CF)
0,030	0,025	18,14 g	Resíduo (R)
0,029	0,015	17,27 g	Resíduo + CaF ₂ (RF)

Tabela 3. Basicidade óptica, capacidade de sulfeto, coeficiente de partição de equilíbrio e porcentagens de enxofre de equilíbrio de enxofre final

Adição	Λ	C_s	L_s	[%S _{eq}]	[%S _{final}]
C	1,00	1,14	6,77.10 ⁴	4,6.10 ⁻⁵	0,023
CF	0,96	1,11	6,50.10 ⁴	4,15.10 ⁻⁵	0,014
R	0,90	1,05	6,24.10 ⁴	3,59.10 ⁻⁵	0,025
RF	0,88	1,04	6,16.10 ⁴	3,59.10 ⁻⁵	0,015

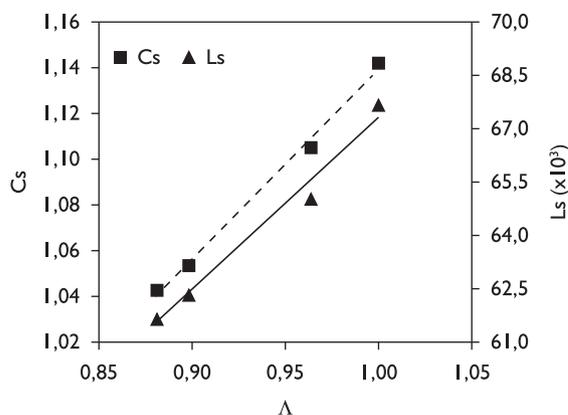


Figura 3. Variação da C_s e de L_s em função da basicidade óptica (Λ).

Pela Figura 3 verifica-se que a capacidade de sulfeto e o coeficiente de partição do enxofre aumentam linearmente com o aumento da basicidade.

3.1.2 Cálculos de equilíbrio

Conhecendo-se as análises do ferro-gusa e escória é possível calcular o teor de enxofre de equilíbrio pela Equação 9:⁽¹⁰⁾

$$[\%S_{eq}] = \frac{[\%S_0] + \left(\frac{W_s}{W_M}\right) \cdot (\%S_0)}{1 + L_s \cdot \left(\frac{W_s}{W_M}\right)} \quad (9)$$

O teor de equilíbrio mostrado na Tabela 3 é menor que o valor alcançado nos experimentos, o que comprova que o equilíbrio não foi atingido.

3.1.3 Cálculos de k

A partir da Equação 6, é possível calcular k. Então, substituindo valores na Equação 10 chega-se aos valores apresentados na Tabela 4.

$$\ln \left[\frac{[\%S_t] - [\%S_{eq}]}{[\%S_0] - [\%S_{eq}]} \right] = k \cdot t \quad (10)$$

A Tabela 4 mostra também os valores dos termos $[\%S_0 - \%S_{eq}]$ e da velocidade média para cada experimento. A Figura 4, mostra a curva de variação da velocidade de dessulfuração com o tempo, para velocidades determinadas pela Equação 6.

Pela Tabela 4 nota-se que as misturas com menor porcentagem de enxofre de equilíbrio, ou seja, melhores condições termodinâmicas, não são as que tiveram maiores velocidades de dessulfuração. Isto ocorre com as misturas com maiores valores de k. Este fato pode ser comprovado pela Figura 4, que mostra a curva de variação da velocidade de dessulfuração com o tempo, para velocidades determinadas pela Equação 6.

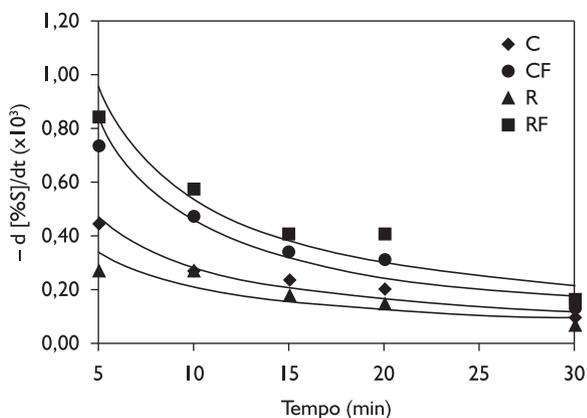


Figura 4. Variação da velocidade com o tempo para os experimentos.

Isto se deve ao fato de que as misturas com menores teores de enxofre de equilíbrio, provavelmente tiveram uma maior quantidade de líquido, o que causa uma melhoria nas condições cinéticas dos experimentos. Uma discussão mais detalhada destes resultados é feita no próximo item.

3.2 Discussão

3.2.1 Análise da variação da basicidade ótica, capacidade de sulfeto e coeficiente de partição

Como já citado, uma das maneiras de se comparar a eficiência termodinâmica das diferentes misturas/escórias na dessulfuração, é pelo cálculo de C_s . Entretanto, para calculá-la é preciso conhecer a basicidade ótica (Λ) de cada mistura, que estão apresentadas na Tabela 3.

Pela análise desta Tabela, nota-se que, devido às porcentagens de CaO (que possui $\Lambda_{CaO} = 1$) variarem de 100% a 65%, os valores das basicidades óticas apresentam valores próximos aos da basicidade do CaO, ficando entre 0,88 e 1,00. Como o CaO é um óxido básico, pode-se considerar que as misturas usadas também são básicas e proporcionam que o enxofre tenha sua difusão facilitada. Como a dessulfuração é dependente de um processo de difusão, essas escórias são favoráveis a este processo.⁽⁴⁾

Os resultados de C_s e L_s , também mostrados na Tabela 3, confirmam os resultados encontrados nos experimentos, mostrando que as misturas com maiores valores de C_s são as que apresentam também maior L_s e, conseqüentemente, menores teores de Enxofre de equilíbrio.

Entretanto, devido a limitações cinéticas estas misturas não obtiveram os melhores resultados reais de dessulfuração, como pode ser visto pela Figura 2b. Estes resultados indicam que, nas condições do presente trabalho, a melhoria no transporte de massa do enxofre é mais significativa que a piora nas condições termodinâmicas. Ou seja, a influência nas condições de transporte de massa é preponderante à influência no teor de enxofre de equilíbrio, respeitando o limite no qual a Energia Livre de Gibbs (ΔG°) da reação seja negativo. É importante observar, também, que as misturas feitas com o resíduo de mármore possuem uma partição bastante próxima daquelas conseguidas com misturas à base de cal, e que é usada industrialmente.

Tabela 4. Valores de k, $[\%S_{eq}]$, $[\%S_0 - \%S_{eq}]$ e $-d[\%S]/dt$ para cada experimento

Mistura	$[\%S_{eq}] \times 10^5$	$k \text{ (min}^{-1}) \times 10^2$	$[\%S_0 - \%S_{eq}]^* \times 10^2$	$-d[\%S]/dt \times 10^4$
RF	3,59	2,20	2,90	4,79
CF	4,15	2,07	2,60	4,00
C	4,60	0,88	2,99	2,51
R	3,59	0,61	2,99	1,87

* $(\%S_0 - \%S_{eq})$ é conhecido como a força motriz da reação, e mede a influência da termodinâmica na equação da velocidade de dessulfuração $-dS/dt = k [\%S_0 - \%S_{eq}]$.

Comparando os teores de enxofre de equilíbrio [%S_{eq}] com os teores de enxofre real [%S_{real}], conforme mostrado na Tabela 4, é possível notar que em nenhum dos experimentos se atinge o equilíbrio termodinâmico, devido às limitações cinéticas citadas anteriormente.

3.2.2 Adições de resíduo e CaO

Analisando a Figura 2, pode-se observar que os piores resultados são obtidos com as adições apenas de Resíduo ou apenas de CaO. A Figura 2a apresenta η_s em cada um dos experimentos e a Figura 2b apresenta a variação do teor de enxofre em relação ao tempo.

Os piores resultados do Resíduo em relação ao CaO podem ter ocorrido, porque o transporte de massa do enxofre do seio do metal até a partícula de CaO, que é favorecido pela agitação provocada pela calcinação do CaCO₃ e CaMg(CO₃)₂ e pela agitação mecânica, não era a etapa controladora da reação de dessulfuração.

Este fato concorda com as afirmações de Ohya⁽⁷⁾ e Niedringhaus e Fruehan⁽⁸⁾, que afirmam que, na ausência de CaF₂, a etapa controladora não é o transporte de massa do enxofre do metal até a interface com o CaO, e sim o transporte de massa do enxofre através da camada de CaS sólida que se forma em volta das partículas de CaO. Estes resultados indicam que esta camada não sofreu alteração com a agitação provocada pela decomposição dos carbonatos presentes no resíduo e agitação mecânica.

Também segundo Ohya,⁽⁷⁾ quando 15% de cada partícula de CaO são convertidas em CaS na ausência de CaF₂, o poder dessulfurante do CaO é praticamente anulado, chegando-se aos resultados apresentados.

Como não ocorre diminuição na força motriz da reação [%S_o - %S_{eq}], pois o valor nos dois casos de [%S_o - %S_{eq}] é 2,99.10⁻², como mostra a Tabela 4, pode-se afirmar que a diminuição na velocidade de reação representada pela Equação 6, e consequentemente no grau de dessulfuração (η_s), ocorre exclusivamente pela maior dificuldade no transporte de massa do enxofre até a partícula de CaO. Segundo Niedringhaus e Fruehan,⁽⁸⁾ e Mitsuo et al.,⁽⁹⁾ isto ocorre no caso do Resíduo de Granito devido a presença de SiO₂, que pode ter levado à formação de algum cálcio-silicato, (Ca₃SiO₅ ou Ca₂SiO₄), que tem baixa solubilidade de enxofre e alto ponto de fusão, precipitando sobre as partículas de CaO, e obstruindo a transferência dos íons S²⁺ e retardando a dessulfuração.

3.2.3 Adições das misturas CF e RF

As misturas CF e RF apresentam resultados melhores que as adições apenas de CaO ou Resíduo, sendo que a adição da mistura RF obteve maior η_s , conforme mostrado na Figura 2.

Isto ocorre porque, com a adição de CaF₂, a camada sólida de CaS formada quando da adição apenas de Resíduo ou CaO, não ocorre, o que favorece a reação de dessulfuração, levando a um maior grau de dessulfuração.^(7,8)

O maior grau de dessulfuração obtido com a mistura RF pode ser atribuído à existência do SiO₂ no resíduo no teor de 3,3%, que juntamente com o CaF₂, agem no sentido de aumentar a quantidade de fase líquida. Este processo facilita a transferência de massa do CaS formado na escória, favorecendo a dessulfuração, segundo Ohya⁽⁷⁾ e Niedringhaus e Fruehan.⁽⁸⁾

Estes autores ainda mostram, por meio de cálculos, que 5% de CaF₂ à temperatura de 1.450°C, formam 20% de fase líquida, que é suficiente para evitar a precipitação de silicato tricálcico (Ca₃SiO₅), o qual forma uma carapaça sólida em torno da partícula de CaO, ou se precipita no estado sólido em uma escória, prejudicando a dessulfuração.

Young et al.⁽²⁾ afirmam que, além de reduzir o ponto de fusão da mistura, o CaF₂ e o SiO₂ também reduzem a viscosidade da escória formada e podem evitar a formação de um possível cálcio-silicato que retardaria o processo de dessulfuração.

3.2.4 Análise da variação da constante de velocidade, da força motriz (%S_o - %S_{eq}) e da velocidade de dessulfuração

Pela análise da Tabela 4, pode-se observar que as misturas RF e CF apresentam maiores valores de k e, consequentemente, maiores valores de η_s , que as misturas R e C (2,20.10⁻²/s e 2,07.10⁻²/s contra 6,09.10⁻³/s e 8,87.10⁻³/s, respectivamente). Ou seja, a mistura RF teve um aumento de k de 3,5 vezes se comparado com a mistura R, 2,5 vezes se comparado com a mistura C e 1,1 vezes maior que a mistura CF. Este aumento em k proporciona à mistura RF uma velocidade de dessulfuração 2,56 vezes maior que a mistura R, 1,9 vezes maior que a mistura C e 1,19 vezes maior que a mistura CF.

Como citado anteriormente, isto ocorre devido à presença do SiO₂ no resíduo no teor de 3,3%, que, juntamente com o CaF₂, agem no sentido de aumentar a quantidade de fase líquida. Segundo Niedringhaus e Fruehan,⁽⁸⁾ na quantidade usada no presente trabalho evitam a formação do silicato tricálcico (Ca₃SiO₅) o que facilita a transferência de massa do S até a partícula de CaO, aumentando o valor de k.

Por meio destes resultados é possível afirmar que a fluorita e o SiO₂, nas quantidades usadas, favorece cinética da dessulfuração, mesmo que desfavoreça a reação termodinamicamente, como é mostrado pela diminuição de Basicidade Óptica, Capacidade de Sulfeto, Coeficiente de Partição de Equilíbrio, Porcentagem de Enxofre de Equilíbrio e Porcentagem de Enxofre final.

Através dos valores de $-d[\%S]/dt$, pode-se observar que as maiores velocidades de dessulfuração foram encontradas nos experimentos que obtiveram maiores valores de k , mesmo que os valores $[\%S_o - \%S_{eq}]$ não fossem os maiores. Os valores $[\%S_o - \%S_{eq}]$ no presente trabalho sofreram variações muito pequenas, sendo que a variação de $[\%S_o - \%S_{eq}]$ da mistura CF, que teve o menor valor, para as misturas C e R que tiveram os maiores valores foi de 1,1 vezes, ou seja, a variação é desprezível. Com base nestes valores pode-se afirmar que a utilização do resíduo e do CaF_2 , tiveram uma maior influência nas condições de transporte de massa da reação de dessulfuração, e praticamente não alteraram a força motriz da reação. Analisando a velocidade da reação de dessulfuração pela Equação 6, $-d[\%S]/dt = k [\%S_o - \%S_{eq}]$, pode-se afirmar que há o aumento na velocidade da reação com a utilização do resíduo e do CaF_2 , ocorreu devido a uma maior influência das condições de transporte de massa da reação de dessulfuração, com relação à força motriz da reação $[\%S_o - \%S_{eq}]$, que praticamente não variou. Estes resultados mostram que com a utilização do resíduo houve uma melhoria nas condições de transporte de massa do enxofre, enquanto que as condições termodinâmicas pioraram muito pouco, não sendo esta piora determinante na cinética da reação.

4 CONCLUSÕES

Pelos resultados dos experimentos realizados pode-se chegar às seguintes conclusões:

- As adições de CaO e Resíduo puros apresentam os piores graus de dessulfuração deste estudo, sendo o Resíduo puro pior que o CaO puro. Isto ocorre, porque na ausência de CaF_2 , a etapa controladora não é o transporte de massa do enxofre do metal até a interface com o CaO, e sim o transporte de massa do enxofre através da camada de CaS sólida que se forma em volta das partículas de CaO;
- As adições da mistura CF e RF conseguem maiores graus de dessulfuração (46,15% para CF e 48,28% para RF), pois com a adição de CaF_2 , não ocorre a formação da camada sólida de CaS;

- O maior grau de dessulfuração obtido com a mistura RF com relação à CF pode ser atribuído à existência de SiO_2 no resíduo no teor de 3,3%, que juntamente com o CaF_2 , agem no sentido de aumentar a quantidade de fase líquida, aumentando a dissolução do CaS;
- As misturas RF e CF apresentam maiores valores de k que as misturas feitas com Resíduo e CaO ($2,20 \cdot 10^{-2}/s$ e $2,07 \cdot 10^{-2}/s$ contra $6,09 \cdot 10^{-3}/s$ e $8,87 \cdot 10^{-3}/s$, respectivamente). Ou seja, a mistura RF tem um aumento de k de 3,5 vezes se comparado com a mistura R, 2,5 vezes se comparado com a mistura C e 1,1 vezes maior que a mistura CF;
- A fluorita e o SiO_2 , na quantidade usada favorece a cinética da dessulfuração, mesmo que desfavoreça a reação termodinamicamente; e
- O aumento na velocidade da reação com a utilização do resíduo e do CaF_2 , ocorre devido a uma maior influência das condições de transporte de massa da reação de dessulfuração, com relação à força motriz da reação $[\%S_o - \%S_{eq}]$, que praticamente não varia.

SÍMBOLOS

- k = constante de velocidade da reação (s^{-1});
- C = Cal; CF = Cal + Fluorita; R = Resíduo; RF = Resíduo + Fluorita;
- $(\%S_{eq})$ = porcentagem em massa de S de equilíbrio na escória;
- $[\%S_{eq}]$ = porcentagem em massa de S de equilíbrio no metal;
- $[\%St]$ = teor de enxofre no metal no tempo t ;
- $[\%S_o]$ = teor de enxofre inicial no metal;
- WS = peso da escória;
- WM = peso do metal;
- f_s = coeficiente de atividade henriano de S;
- h_o = atividade henriana do oxigênio;
- (X) = elemento ou composto na escória;
- [X] = elemento dissolvido no metal líquido;
- n_i = número de átomos de oxigênio ou de flúor;
- X_i = fração molar do componente da escória; e
- L_s = coeficiente de partição.

REFERÊNCIAS

- 1 ANDERSON, M.; JÖNSSON, P.; HALLBERG, M. Optimisation of ladle slag composition by application of sulphide capacity model. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 27, n. 4, p. 286-93, Aug. 2000.
- 2 YOUNG, R. et al. Use of optical basicity concept for determining phosphorus and sulphur slag-metal partitions. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 19, n. 3, p. 201-19, 1992.
- 3 SHEVCHENKO, A.; KIYASHKO, A.; MAL'KOV, A. Influence of particle size of lime on effectiveness of pig iron desulphurization. *Steel in the USSR*, v. 14, n.3, p. 116-117, 1984.
- 4 GHOSH, A. Secondary steelmaking: principles and applications. Boca Raton: CRC, 2001. p. 180, 184, 198.

- 5 NITA, P. Evaluation of some self-sustained capillary effects taking place in slag at the interface during desulphurization process. *Materials Science and Engineering A*, v. 495, n. 1-2, p. 320-25, Nov. 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2007.12.048>
- 6 CHUSHAO, X.; XIN, T. The kinetics of desulfurization of hot metal by CaO-CaF₂ based fluxes. *ISIJ International*, v. 32, n. 10, p. 1081-3, 1992.
- 7 OHYA, T. Desulfurization of hot metal with burnt lime. *Steelmaking Proceedings*. v. 60, p. 345-55, 1977.
- 8 NIEDRINGHAUS, J. C.; FRUEHAN, R. J. Reaction mechanism for the CaO-Al and CaO-CaF₂ desulfurization of carbon-saturated iron. *Metallurgical Transactions B*, v. 19, n.2, 261-8, Apr. 1988. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02654211>
- 9 MITSUO, T. et al. Improvement of desulfurization by addition of aluminum to hot metal in the lime injection process. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, v. 23, n. 12, p. 768-79, 1982.
- 10 RIBEIRO, D. B.; QUINTÃO, H. A.; CRUZ, C. A. *Refino secundário dos aços*. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008.

Recebido em: 27/02/2012

Aceito em: 31/07/2012