

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO - UFOP ESCOLA DE MINAS DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS



MYLLA CÁSSIA DA SILVA E SILVA

PRINCIPAIS PROCESSOS INDUSTRIAIS DE DESSULFURAÇÃO DE FERRO-GUSA: ESTADO DA ARTE

OURO PRETO – MG 2024 Mylla Cássia da Silva e Silva

Principais Processos Industriais de Dessulfuração de Ferro-Gusa: Estado da Arte

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Engenheira Metalurgista.

Orientador: Prof. DSc. Johne Jesus Mol Peixoto.

OURO PRETO – MG 2024



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO REITORIA ESCOLA DE MINAS DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALURGICA E DE MATERIAIS



FOLHA DE APROVAÇÃO

Mylla Cássia da Silva e Silva

Principais Processos Industriais de Dessulfuração de Ferro-Gusa: Estado da Arte

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Engenheira Metalurgista

Aprovada em 18 de outubro de 2024

Membros da banca

Dr. Johne Jesus Mol Peixoto - Orientador (Universidade Federal de Ouro Preto) Dr. Cláudio Batista Vieira - Membro (Universidade Federal de Ouro Preto) M.Sc. - José Dimas de Arruda - Membro (Aluno de doutorado da REDEMAT/UFOP)

Johne Jesus Mol Peixoto, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito na Biblioteca Digital de Trabalhos de Conclusão de Curso da UFOP em 31/10/2024



Documento assinado eletronicamente por Johne Jesus Mol Peixoto, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR, em 31/03/2025, às 18:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <u>http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?</u> <u>acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0</u>, informando o código verificador **0886225** e o código CRC **4134E20F**.

Referência: Caso responda este documento, indicar expressamente o Processo nº 23109.004182/2025-41

SEI nº 0886225

RESUMO

A crescente demanda por melhorias na qualidade do aço exige maior versatilidade nos processos de refino. A presença de enxofre em matérias-primas, como o carvão mineral, e fatores operacionais nos altos-fornos impactam diretamente o teor de enxofre no ferro-gusa. Dada a importância do enxofre como um dos principais contaminantes nos produtos siderúrgicos, a dessulfuração torna-se uma etapa crucial na indústria. O pré-tratamento de gusa destaca-se como uma alternativa eficaz, pois as tecnologias de remoção de enxofre do gusa não apenas demonstram maior eficácia, mas também oferecem vantagens econômicas em comparação à dessulfuração do aço. Este trabalho apresenta uma análise comparativa dos principais processos de dessulfuração do gusa, fundamentada em uma revisão da literatura. O objetivo foi de destacar as vantagens e desvantagens de cada método, considerando suas particularidades. As informações coletadas mostraram que o Reator Kanbara obteve o melhor desempenho em dessulfuração, pois a agitação do banho permite a remoção eficaz de enxofre em curtos períodos de tempo e a um custo reduzido. As Panelas de transferência com lanças submersas fixas e rotativas também apresentaram bons resultados, especialmente em relação à homogeneização do banho, impulsionada pela injeção de gás em combinação com partículas dessulfurantes. Em contrapartida, os Carros Torpedos mostraram os piores resultados, atribuídos à geometria do reator e aos elevados custos dos reagentes.

Palavras chave: Ferro-gusa. Dessulfuração. Processos siderúrgicos. Enxofre.

ABSTRACT

The growing demand for improvements in steel quality requires greater versatility in refining processes. The presence of sulfur in raw materials, such as coal, and operational factors in blast furnaces directly impact the sulfur content in the hot metal. Given the importance of sulfur as one of the main contaminants in steel products, desulfurization becomes a crucial step in the industry. Hot metal pre-treatment stands out as an effective alternative, as sulfur removal technologies not only have greater efficiency but also offer economic advantages compared to steel desulfurization. This work presents a comparative analysis of the main hot metal desulfurization processes, based on a literature review. The objective was to highlight the advantages and disadvantages of each method, considering their specific characteristics. The collected information showed that the Kanbara Reactor achieved the best desulfurization performance, as bath agitation allows for effective sulfur removal in short periods of time and at a reduced cost. Transfer ladles with fixed and rotating submerged lances also showed good results, especially in terms of bath homogenization, driven by gas injection combined with particles of desulfurizer. On the other hand, Torpedo Cars showed the worst results, attributed to the reactor's geometry and the high costs of reagents.

Key-words: Hot metal. Desulfurization. Steelmaking processes. Sulfur.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Distribuição de fluxos no interior dos principais reatores de pré-tratamento
gusa (carro torpedo, injeção na panela e dispersão do agente dessulfurante por
meio de agitação mecânica)2
Figura 4.1. Efeito do teor de enxofre na ocorrência de trincas longitudinais em placa7
Figura 4.2. Efeito do teor de enxofre na resistência ao impacto7
Figura 4.3. Desenho esquemático do fluxo de produção do aço (do alto-forno ao
convertedor)8
Figura 4.4. Coeficiente de partição do enxofre em função da atividade de oxigênio9
Figura 4.5. Processos de Dessulfuração de Gusa Líquido
Figura 4.6. Diagrama de Ellingham/Richardson de alguns óxidos
Figura 4.7. Energia livre de formação de sulfetos13
Figura 4.8. Influência do tamanho da partícula de cal sobre a taxa de dessulfuração14
Figura 4.9. Eficiência da dessulfuração com carbureto de cálcio, com e sem o uso de
agente gerador de gás (CaCO ₃)16
Figura 4.10. Teores de enxofre em equilíbrio com o magnésio em ligas de ferro saturadas
em carbono em função de três temperaturas de tratamento
Figura 4.11. Quantidade recomendada de adição de magnésio em função do teor inicial de
enxofre no gusa
Figura 4.12. Desenho esquemático de injeção de agente dessulfurante com lança vertical21
Figura 4.13. Desenho esquemático de injeção de agente dessulfurante com lança
inclinada21
Figura 4.14. Taxa de dessulfuração x vazão de nitrogênio
Figura 4.15. Efeito da quantidade de gusa no carro torpedo sobre o consumo específico de
reagente
Figura 4.16. Representação esquemática do reator KR25
Figura 4.17. Taxa de dessulfuração no KR
Figura 4.18. Adições realizadas ao gusa em um Reator Kanbara
Figura 4.19. Efeito esquemático, da profundidade de imersão das palhetas sobre o padrão
de fluxo27
Figura 4.20. Desenho esquemático de injeção de agente dessulfurante em panela: vista
lateral, vista superior e detalhe da lança de injeção

Figura 4	4.21. Diferentes configurações de lanças	32
Figura	4.22. Fluxo de velocidades na seção transversal do meio da panela para cada tipo	
	de lança	33
Figura	4.23. Distribuição de velocidades com diferentes posições radiais da lança	
	submersa: (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, d (0.3)	34
Figura	4.24. Desenho esquemático de injeção de agente dessulfurante em panela; vista	
	lateral e superior, de um sistema com lança rotativa de injeção	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Comparação do processo de dessulfuração no ferro-gusa e no aço	
Tabela 4.2. Comparativo do custo de dessulfuração em diferentes processos.	39
Tabela 4.3. Síntese das informações descritas na literatura.	39

LISTA DE SIGLAS

- C-Carbono
- CaC₂-Carbureto de Cálcio
- CaO Óxido de Cálcio/Cal
- CaS Sulfeto de Cálcio
- CO Monóxido de Carbono
- de-S Dessulfuração
- FeS Sulfeto de Ferro/Pirrotita
- FeS₂ Dissulfeto de Ferro/Pirita
- KR Reator Kanbara
- LD Convertedor Linz-Donawitz
- Mg Magnésio
- MgO Óxido de Magnésio
- MgS Sulfeto de Manganês
- PTG Pré-tratamento de ferro-gusa
- S-Enxofre
- $Si-Sil{\rm (cio}$
- $SiO_2 Sílica$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO
2	OBJETIVOS
2.1	Objetivo Geral
2.2	Objetivos Específicos
3	METODOLOGIA
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
4.1	Dessulfuração
4.1	.1 Efeitos do enxofre no aço
4.1	.2 Pré-tratamento de ferro-gusa
4.1 cara	.3 Agentes dessulfurantes utilizados na dessulfuração de ferro-gusa e sua acterísticas1
4.2	Carro Torpedo20
4.2	2.1 Princípio de funcionamento
4.2	2.2 Efeitos da geometria do reator
4.2	2.3 Efeitos da escolha do dessulfurante e injeção de gás
4.2	2.4 Efeitos de alterações na capacidade do reator
4.2	2.5 Tempo de tratamento e cinética de reações
4.3	Reator Kanbara24
4.3	Princípio de funcionamento
4.3	2.2 Efeitos da agitação e granulometria dos reagentes
4.3	Efeitos da profundidade e número de palhetas do <i>impeller</i> 2
4.3	.4 Reator Kanbara com injeção de gás2'
4.4	Panela de transferência com lança submersa fixa2
4.4	.1 Princípio de funcionamento
4.4	.2 Efeitos do tamanho das partículas injetadas
4.4	.3 Efeitos do entupimento do bico da lança
4.4	.4 Efeitos da morfologia, posição e profundidade da lança
4.4	.5 Custos da dessulfuração com injeção por lança
4.5	Panela de transferência com lança submersa rotativa
4.5	.1 Princípio de funcionamento
4.5	.2 Efeitos de diferentes análises utilizando panelas com lanças rotativas
4.6	Comparação de Eficiência dos Processos3
5	CONCLUSÃO
REF	FERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS4

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o aumento da demanda por aços de alta qualidade, somado à utilização de minérios cada vez mais pobres e contaminados, exige um controle rigoroso nos processos de fabricação, pois a qualidade do produto final depende, entre outros fatores, do monitoramento cuidadoso dos teores de elementos químicos indesejáveis, como aponta **Silva (2023)**. Um desses elementos é o enxofre, introduzido no processo principalmente pelas matérias-primas, especialmente o coque metalúrgico, que atua como combustível e fonte de carbono na produção de ferro-gusa, uma das principais matérias-primas do aço. Além disso, **Biswas (1981)** também destacou que fatores operacionais dos altos-fornos produtores de gusa, como as propriedades da escória, influenciam diretamente o teor de enxofre nesses materiais.

O enxofre é um elemento químico que possui tendência à formação de sulfetos de ferro (FeS) e manganês (MnS) na matriz ferrosa do aço, prejudicando o desempenho do material. **Santos (2016, p. 16)** ressaltou que "o enxofre no aço é considerado um elemento indesejável, causando perda de propriedades mecânicas no produto como, por exemplo, ductilidade, tenacidade, conformabilidade, soldabilidade e resistência à corrosão", bem como, **Silva (2012)** evidenciou que o padrão da indústria siderúrgica mundial, com algumas poucas exceções, exige os teores de enxofre no aço inferiores a 0,015% em peso nos aços comuns e entre 0,001% a 0,003% para aços especiais.

Nesse contexto, mesmo que haja monitoramento rigoroso desses parâmetros, o material que sai dos reatores de redução ainda apresenta percentuais de enxofre muito elevados, distantes do valor desejado. Assim, para atender às exigências do mercado e produzir aços cada vez melhores, são realizadas etapas de tratamento focadas somente na dessulfuração (de-S), que constantemente são alvos de estudo com o objetivo de ajustar a composição química e cumprir os diferentes requisitos de qualidade estabelecidos.

As etapas de dessulfuração podem ocorrer tanto durante o pré-tratamento de ferro-gusa (PTG), entre a redução e o refino primário, quanto no refino secundário do aço. **Silva (2023)** frisou que o PTG representa uma alternativa agregadora e eficaz, pois as tecnologias de tratamento do gusa são mais eficientes na remoção de enxofre e apresentam diversas vantagens em relação à de-S no aço.

No PTG, a de-S pode ser realizada no próprio carro torpedo que transporta o ferro-gusa para o refino, em panelas de transferência ou em reatores de agitação mecânica. Quando o processo é realizado nos carros torpedos, o controle dos parâmetros operacionais é comprometido. A agitação do banho, por exemplo, é insuficiente para garantir uma boa homogeneização do ferro-gusa devido a geometria do reator, o que reduz a eficiência da dessulfuração, já que a taxa desse processo é regida pelo transporte de massa. Em contrapartida, de acordo com **Visuri** *et al.* (2020), as panelas de transferência oferecem vantagens significativas, como uma melhor agitação, maior tempo de residência das bolhas de gás inerte, maior facilidade na remoção da escória ao final do processo, maior tamanho relativo da pluma e uma menor presença de zonas mortas dentro do reator. A Figura 1.1 exemplifica e compara as distribuições de fluxo no interior dos principais reatores industriais de de-S de ferro-gusa.

Figura 1.1. Distribuição de fluxos no interior dos principais reatores de pré-tratamento gusa (carro torpedo, injeção na panela e dispersão do agente dessulfurante por meio de agitação mecânica).



Fonte: Mansur, 2008 apud Lemos, 2011.

Finardi (1997 *apud* **Kirmse, 2006)** afirmaram que a compreensão da influência dos parâmetros que controlam essas operações, como o funcionamento dos reatores utilizados, os agentes dessulfurantes empregados, as condições termodinâmicas presentes e, sobretudo, os aspectos cinéticos de cada processo, são essenciais para o sucesso das operações. À luz desse argumento, neste trabalho foi realizado um estudo comparativo entre os quatro métodos mais comuns de dessulfuração de ferro-gusa a partir de uma revisão da literatura, com a finalidade de descrever suas respectivas particularidades e avaliar a eficácia e os limites de cada processo: dessulfuração em carros torpedos, o reator kanbara (KR), as panelas de transferência com lança submersa fixa e as panelas com lança submersa rotativa.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste estudo foi analisar e comparar os quatro principais métodos de dessulfuração de ferro-gusa descritos na literatura, destacando suas características específicas. Além disso, foram discutidas variáveis que influenciam esse processo, incluindo suas vantagens e desvantagens.

2.2 Objetivos Específicos

Descrever, comparar e discutir os processos de de-S em carros torpedos, reator KR, panelas de transferência com lança submersa fixa e panelas de transferência com lança submersa rotativa.

Foram avaliados fatores como:

- Princípio de funcionamento;
- Reagentes utilizados;
- Condições termodinâmicas e cinéticas;
- Tempo de tratamento;
- Taxa de dessulfuração;
- Custo dos processos.

3 METODOLOGIA

Para a elaboração deste trabalho, a metodologia empregada foi uma pesquisa bibliográfica focada nos processos de dessulfuração de ferro-gusa, com base em trabalhos científicos relevantes sobre o tema. O trabalho foi conduzido da seguinte maneira:

- Realização de uma revisão da literatura buscando publicações que abordam o tema em artigos, livros, monografias, teses e dissertações;
- Seleção do material relevante, organizando-o para o trabalho, realizando a leitura crítica e destacando informações e elementos pertinentes, além de registrar todas as fontes e referências;
- Análise das informações e dados levantados, discutindo-os à luz dos argumentos encontrados na literatura, e elaborar a monografia com base nas informações coletadas.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Dessulfuração

4.1.1 Efeitos do enxofre no aço

Fonseca e Bacic (2017) explicam que o enxofre é um não-metal que pode ocorrer na natureza em sua forma elementar, sendo encontrado em depósitos vulcânicos, bacias evaporíticas e domos salinos, bem como, pode se apresentar em forma de compostos, sendo os mais comuns sulfatos e sulfetos. Exemplos de minerais que contêm sulfatos são a gipsita e a barita, enquanto minerais como calcopirita, pirrotita, esfalerita, arsenopirita e pirita contêm sulfetos.

Por ser inerente ao processo, o enxofre no ferro-gusa e nos aços, é proveniente da utilização de minérios que contêm concentrações de pirita (FeS₂), pirrotita (FeS) e sulfeto de manganês (MnS), além dos carvões mineral empregados nos processos de produção.

Segundo Mazumdar e Guthrie (2015), bem como, Torres (2017), a principal fonte de enxofre no aço é o coque utilizado como combustível no alto-forno, que contribui com cerca de 90% do enxofre total presente no ferro-gusa. Apesar do aumento contínuo na demanda por aços com baixo teor de enxofre, a oferta de carvão mineral de alta qualidade está cada vez mais escassa e onerosa. Considerando que o carvão representa aproximadamente 30% do custo total do aço, a capacidade de utilizar fontes de carbono mais baratas, mesmo com maior teor de enxofre, oferece uma vantagem competitiva significativa. Isso pode ser o diferencial entre manter ou perder participação no mercado consumidor. Diante desse cenário, a otimização dos processos de dessulfuração se tornou essencial.

Fruehan (1998) destacou que, já em registros de meados do século XVI, o enxofre era identificado como o elemento químico mais prejudicial aos aços, salvo raras exceções. Silva (2012), destaca que o enxofre é considerado um elemento indesejável no aço, mas sua presença é considerada benéfica apenas no que diz respeito à usinabilidade. Assim, Oliveira (2015, p. 17) afirma que:

Os aços de corte fácil (ou usinagem fácil) são exemplos do efeito positivo da presença de enxofre no aço, pois as partículas de sulfeto de manganês dispersas na

matriz dúctil do aço ajudam a quebra dos cavacos durante a usinagem e podem ter efeito lubrificante, trazendo benefícios como aumento da vida útil da ferramenta, fabricação mais rápida e, muitas vezes, melhor acabamento superficial.

Em contrapartida, **Silva (2012)** destacou que os padrões da indústria siderúrgica mundial estão se tornando cada vez mais rigorosos, exigindo teores de enxofre no aço inferiores a 0,015% em peso para aços comuns e entre 0,001% e 0,003% para aços especiais. Esses materiais demandam alta resistência ao impacto, excelente resistência à corrosão e à formação de trincas a frio, entre outras características essenciais. Esses valores são requeridos uma vez que o enxofre pode gerar obstáculos significativos durante o processamento do aço devido à sua significativa propensão à formação de inclusões de sulfeto de ferro (FeS) e sulfeto de manganês (MnS) na matriz ferrosa do material, como evidenciado por **Kirmse (2006)**. Essas inclusões, de baixo ponto de fusão, se liquefazem quando o aço é submetido a altas temperaturas, resultando em descontinuidades na matriz, provocando fragilidade, diminuição na ductilidade e resistência mecânica.

As Figuras 4.1 e 4.2, de **NKK** (**1999**) e **Orton** (**1974** *apud* **Silva**, **2023**), respectivamente, ilustram a relação entre o teor de enxofre, defeitos no material e seu comportamento mecânico. A Figura 4.1 destaca que a presença de enxofre afeta diretamente a qualidade superficial do produto laminado, resultando, por exemplo, em trincas longitudinais em chapas. A Figura 4.2 mostra, com base em resultados experimentais, que o enxofre reduz exponencialmente a resistência ao impacto Charpy. Assim, baixos teores de enxofre no gusa oferecem várias vantagens ao aço, como a melhoria da superfície dos blocos fundidos ou do material de extrusão, maior deformabilidade e um grau mais elevado de pureza.



Figura 4.1. Efeito do teor de enxofre na ocorrência de trincas longitudinais em placa.

Fonte: NKK, 1999.

Figura 4.2. Efeito do teor de enxofre na resistência ao impacto.



Grau X-70-Espessura de laminação: 0.394"

Fonte: Orton, 1974 apud Silva, 2023.

4.1.2 Pré-tratamento de ferro-gusa

Oliveira (2015) aponta que, apesar do ambiente redutor no alto-forno, a presença de oxigênio no minério e a injeção de ar pelas ventaneiras comprometem a reação do enxofre

com os demais elementos ou compostos da carga, dificultando sua remoção e incorporação à escória.

Hüsken *et al.* (2015 *apud* Torres, 2017) afirmam que o processo de redução do minério no alto-forno é uma etapa crucial para a remoção do enxofre presente. Embora aproximadamente 85% do enxofre contido nas matérias-primas seja eliminado nesse estágio, a quantidade restante ainda é significativa, exigindo processos adicionais de dessulfuração. De acordo com os autores, atualmente, a dessulfuração do metal pode ocorrer, em maior ou menor grau, em quase todas as etapas da cadeia produtiva, como:

- Através da injeção de agentes dessulfurantes em carro torpedo;
- Pela injeção de agentes dessulfurantes em panela de transferência de gusa;
- Por adição de agente dessulfurante e agitação em reator Kanbara;
- Dessulfuração em convertedor LD;
- Dessulfuração em panela contendo aço.

A Figura 4.3 de **Silva (2012)** elucida essas etapas, através de um fluxo de produção do aço, desde o alto-forno até a aciaria.



Figura 4.3. Desenho esquemático do fluxo de produção do aço (do alto-forno ao convertedor).

Fonte: Silva, 2012.

No entanto, o processo de dessulfuração enfrenta restrições cinéticas e termodinâmicas. Segundo **Silva (2012)**, é fundamental manter a atividade do oxigênio no reator tão baixa quanto possível para favorecer a formação de sulfetos em vez de óxidos. Além disso, outros fatores mencionados por **Kirmse (2006)** também influenciam esse processo:

- Baixo potencial de oxigênio, tanto no ferro quanto na escória;
- Escórias com baixa viscosidade, alta basicidade e saturadas em CaO;
- Escórias com composição que permita alta retenção de enxofre e sulfetos;
- Alto coeficiente de transporte de massa na interface metal-escória.

O gráfico apresentado na Figura 4.4 de **NKK** (**1999**) ilustra de maneira clara essas considerações, destacando a maior facilidade de dessulfuração do gusa em comparação ao aço. Isso se torna evidente ao observar o comportamento do coeficiente de partição do enxofre em função da atividade do oxigênio nos reatores de dessulfuração em três cenários distintos. Nota-se que, quanto mais avançada for a etapa de remoção do enxofre no processo produtivo, maior será a atividade do oxigênio. Como consequência, ocorre uma redução na capacidade redutora do banho, o que diminui a eficiência do processo de dessulfuração.



Figura 4.4. Coeficiente de partição do enxofre em função da atividade de oxigênio.

Silva (2023) afirma que do ponto de vista econômico, realizar a dessulfuração nessa etapa é igualmente justificável. Como a remoção do enxofre é facilitada em ambientes com menor concentração de oxigênio, realizar esse processo no aço ou no convertedor demandaria uma maior quantidade de agentes dessulfurantes, o que, por sua vez, elevaria os custos operacionais. Seshadri *et al.* (2006) afirmaram que a retirada de enxofre no PTG pode ocorrer em carros torpedos que transportam o ferro-gusa para o processo de refino, em reatores KR, ou em panelas de transferência, como ilustrado na Figura 4.5.



Figura 4.5. Processos de Dessulfuração de Gusa Líquido.

Fonte: Barão, 2014 apud Costa, 2022.

Quando o processo é realizado em carros torpedos, o ferro-gusa proveniente do altoforno é transferido para o reator e transportado até a estação de tratamento. Nessa etapa, os agentes dessulfurantes são adicionados ao banho, e a agitação é promovida por meio de uma lança. No entanto, o controle dos parâmetros operacionais é limitado pela própria geometria do reator. Em contrapartida, as panelas de transferência oferecem vantagens significativas, como uma agitação mais eficiente. No reator KR, a cinética das reações é otimizada, permitindo o uso de misturas dessulfurantes mais econômicas sem comprometer o tempo de tratamento devido à elevada taxa de agitação do banho. Assim, o tipo de reator, a composição da mistura dessulfurante e outros parâmetros do processo variam amplamente na indústria, dependendo da rota de processamento do aço, da configuração da planta e da qualidade desejada para o produto final.

Portanto, é fundamental que novas estratégias sejam continuamente desenvolvidas e aprimoradas para se adaptar a essa realidade, além da implementação de medidas que ampliem as capacidades atuais. Como afirmam **Oeters (1994** *apud* **Oliveira, 2015)**, em

usinas norte-americanas que adotam o pré-tratamento do ferro-gusa, já é possível que o material proveniente do alto-forno apresente concentrações de enxofre entre 0,04% e 0,07%, alcançando os convertedores LD com teores de enxofre reduzidos para 0,01% a 0,001%.

4.1.3 Agentes dessulfurantes utilizados na dessulfuração de ferro-gusa e suas características

A redução da concentração de enxofre no ferro-gusa é realizada através da introdução de agentes dessulfurantes, geralmente em forma de pó, que garantem uma maior interface de contato entre o enxofre dissolvido e os dessulfurantes empregados.

Sá (2015) afirma que ao serem adicionados à mistura, os agentes tendem a reagir formando sulfetos ou oxissulfetos estáveis. Esses compostos podem, então, ser removidos por uma escória básica gerada, que é tanto redutora quanto fluida. Essa escória é capaz de diminuir o coeficiente de atividade dos íons de enxofre, reduzindo, assim, a probabilidade de reintrodução do enxofre no banho metálico. O emprego desses reagentes, em sua maioria, é combinado com a injeção de gás inerte como gás de arraste, que transporta as partículas formadas, gerando agitação e turbulência e promovendo a ocorrência das reações sólidolíquido.

Segundo **Santos** (**2016**), existem quatro agentes dessulfurantes principais, que podem ser utilizados separadamente ou em combinação: carbonato de sódio (Na₂CO₃), cal (CaO), carbureto de cálcio (CaC₂) e magnésio (Mg). Embora o Na₂CO₃, conhecido industrialmente como barrilha, é amplamente disponível a um custo muito baixo, os vapores de sódio gerados durante as operações de de-S com sua utilização não só promovem poluição prejudicial à saúde humana, mas também resultam em baixa eficiência do reagente. Consequentemente, esse composto caiu em desuso.

Reis (2017) destaca o uso comum de materiais auxiliares na dessulfuração do gusa. Entre os desoxidantes mais utilizados estão a borra de alumínio, o alumínio granulado e o coque. como fundentes, destacam-se a fluorita (CaF₂), a sodalita (Na₄(SiAlO₄)₃Cl) e a nefelina (NaAlSiO₄).

Cal (CaO)

Destaca-se que o CaO é o agente dessulfurante mais utilizado, principalmente devido ao seu baixo custo e ampla disponibilidade. Ao considerar alguns fatores fundamentais para garantir o sucesso da operação de dessulfuração com cal, as reações que ocorrem podem ser expressas pelas seguintes reações químicas expressas pelas Equações 3.1 e 3.2:

$$CaO_{(s)} + S + C \rightarrow CaS_{(s)} + CO_{(g)}$$
(3.1)

$$CaO_{(s)} + S + \frac{1}{2}Si \rightarrow CaS_{(s)} + \frac{1}{2}SiO_2$$
(3.2)

É importante notar que o cálcio tem maior afinidade pelo oxigênio do que pelo enxofre, o que a torna mais propensa a reagir com o oxigênio, ilustrado no Diagrama de Ellingham de alguns óxidos na Figura 4.6. Isso ocorre porque a energia de formação do CaO é mais favorável que a do sulfeto de cálcio (CaS), já que a reação de formação do óxido de cálcio é mais exotérmica. Esse fato indica que o cálcio se combina mais facilmente com o oxigênio, resultando em um composto termodinamicamente mais estável. Na Figura 4.7, o Diagrama de Ellingham para sulfetos mostra que o cálcio é um forte formador de sulfetos. Logo, de acordo com **Wilson e McLean (1980)**, isso indica que, em um processo de dessulfuração com cálcio metálico, haverá uma competição entre a formação de sulfetos e óxidos.

Reis (2017) afirmou que, embora a comparação seja feita considerando elementos puros, o que difere das condições reais, isso não invalida a conclusão de que o cálcio apresenta propriedades especiais na ligação com o enxofre abaixo de 1500°C. O cálcio se mostra eficaz na formação de sulfetos, sendo, portanto, um bom agente para a dessulfuração do ferro-gusa. No entanto, como ressalta **Kirmse** (2006), para que o CaO seja realmente eficiente na formação de sulfetos e atue efetivamente no processo de dessulfuração, é fundamental que o potencial de oxigênio no banho permaneça baixo.



Figura 4.6. Diagrama de Ellingham/Richardson de alguns óxidos.







Fonte: Wilson e McLean, 1980.

Por outro lado, **Finardi** (**1997**) observa que a dessulfuração do gusa com cal enfrenta dificuldades devido à difusão através das camadas de produtos da reação, o que reduz significativamente a cinética do processo. Para superar esse desafio, é fundamental que a granulometria da cal seja bastante fina, pois isso aumenta a área superficial e melhora a interação entre o metal e a cal adicionada. Na Figura 4.8, foi ilustrada a influência do tamanho de partícula sobre a taxa de de-S, demonstrando que a cal, como agente dessulfurante, pode reduzir o teor de enxofre a níveis extremamente baixos, desde que haja um bom contato entre a massa metálica e as partículas desse agente.



Figura 4.8. Influência do tamanho da partícula de cal sobre a taxa de dessulfuração.

Fonte: Ohya, 1997 apud Kirmse, 2006.

Além disso, **Barron** *et al.* (2015) enfatizam a relação crucial entre o tempo de reação e a taxa de dessulfuração. Quando o tempo de reação é suficientemente prolongado, a maioria das partículas de CaO se converte em CaS. Em contraste, em tempos de reação mais curtos, apenas uma fina camada de CaS se forma na superfície das partículas de CaO, o que pode limitar a eficiência do processo de dessulfuração. Essa observação ressalta a importância de otimizar o tempo de reação para maximizar a eficácia da dessulfuração.

Carbureto de cálcio (CaC₂)

Kirmse (2006) afirmou que o CaC₂ é um agente dessulfurante altamente eficiente, embora de alto custo. **Finardi (1997)** destacou que o carbureto de cálcio industrial, rico em CaC₂, contém cerca de 15% de impurezas, principalmente CaO. Com ponto de fusão em torno de 2200°C, ele permanece sólido durante a dessulfuração, envolto por uma camada de sulfeto que se funde a 1800°C. **Santos (2016)** evidenciou que o CaC_2 se dissocia, liberando cálcio, que reage com o enxofre do gusa, formando sulfeto de cálcio.

De acordo com **Saxena** (**1997**), em condições idênticas, o carbureto de cálcio é significativamente mais eficaz na dessulfuração do que a cal. A concentração de enxofre em equilíbrio com o carbureto de cálcio é cerca de 4x10⁻⁷%, comparada a 1x10⁻³% com o uso de cal. Quando adicionado ao banho, o CaC₂ reage com o enxofre, promovendo a dessulfuração, e com o oxigênio, formando CaO, que também atua como agente dessulfurante. Esse processo é exemplificado pelas reações químicas nas Equações 3.3 e 3.4, além da Equação 3.5, que mostra a participação do CaO gerado no processo.

$$CaC_{2(s)} + S \rightarrow CaS_{(s)} + 2C \tag{3.3}$$

$$CaC_{2(s)} + O \rightarrow CaO_{(s)} + 2C \tag{3.4}$$

$$CaO_{(s)} + S \rightarrow CaS_{(s)} + O \tag{3.5}$$

Apesar da eficiência do CaC₂, o sulfeto de cálcio formado também envolve as partículas de CaC₂, assim como ocorre com o CaO, o que dificulta a reação. O aumento da cinética de dessulfuração e, consequentemente, da eficiência, depende de fatores como: distribuição do tamanho das partículas, da taxa e profundidade de injeção, relação sólido/gás, tempo de residência das partículas, teor de agentes desoxidantes ou de dessulfurantes adicionais, da concentração de FeO e MnO na escória, teor inicial de enxofre no ferro-gusa, composição do ferro-gusa líquido e temperatura de tratamento, como afirmou **Saxena (1997)**.

Finardi (1997) evidenciou que as partículas de carbureto devem ser extremamente finas, com tamanho inferior a 0,12 mm, e por outro lado, para evitar a aglomeração, a mistura de carbureto deve conter uma proporção de calcário (CaCO₃), que se decompõe na temperatura de dessulfuração, liberando grandes quantidades de CO₂ e promovendo agitação. A Figura 4.9 mostra que a eficiência da dessulfuração com carbureto de cálcio e um agente formador de gás é melhor do que somente com o agente dessulfurante, devido ao fato de maior agitação do banho pelas bolhas de CO₂.

Figura 4.9. Eficiência da dessulfuração com carbureto de cálcio, com e sem o uso de agente gerador de gás



Fonte: Saxena, 1997.

Finardi (1997) destacou, ainda, que a profundidade de injeção ou imersão do reagente dessulfurante deve ser a maior possível para maximizar o tempo de residência e aumentar a eficiência da dessulfuração, desde que a interação entre o reagente e o enxofre dissolvido no banho metálico seja garantida, bem como, a taxa de injeção deve ser moderada para evitar a rápida transferência do carbureto para a escória. **Saxena** (1997) enfatizou a importância de manter baixos os teores de FeO e MnO na escória durante a dessulfuração, pois, caso contrário, o carbureto de cálcio reagirá primeiro com esses óxidos, reduzindo sua participação efetiva no processo e diminuindo a eficiência da dessulfuração.

Na dessulfuração do ferro-gusa em carros torpedos, **Silva (2012)** afirmou que são empregados diversos agentes dessulfurantes, sendo que o carbureto de cálcio se destaca pelos resultados mais eficazes. Um dos componentes presentes nesses dessulfurantes é o fluoreto de cálcio (fluorita), cujo papel é atuar como fluidificante na escória formada durante o processo de de-S. No entanto, o uso da fluorita é realizado com precaução devido à possibilidade de danos ao revestimento refratário, bem como, a presença do flúor na escória levanta preocupações ambientais, somadas à escassez de fluorita de alta qualidade no mercado brasileiro. Uma opção em alguns casos, em substituição à fluorita, é a sodalita nefelínica, um silicato alcalino que, além de conter sílica e álcalis, apresenta óxido de alumínio em sua composição.

Magnésio (Mg)

Kirmse (2006) e **Santos (2016)** afirmaram que o magnésio puro, disponível no mercado em forma de grânulos, é um dessulfurante muito eficiente, porém de alto custo. Seu uso é limitado a baixos percentuais nas misturas de dessulfuração, geralmente protegido por uma camada de óxido ou misturado com 5 a 10% de cal. Dessa maneira, o magnésio utilizado na indústria não é completamente puro, pois o Mg pode reagir com água, formando óxido de magnésio (MgO) e liberando gás hidrogênio, altamente inflamável. Nessas condições de mistura, o seu manuseio é relativamente seguro, não apresentando eminente risco de explosão.

As reações de dessulfuração com magnésio são apresentadas nas Equações 3.6, 3.7 e 3.8. Segundo **Santos (2016)**, ao ser introduzido no ferro líquido, o magnésio se dissolve conforme a Equação 3.6. A reação descrita na Equação 3.7, envolvendo o magnésio em fase gasosa e o enxofre, contribui com apenas 3 a 8% da dessulfuração. A principal reação, descrita na Equação 3.8, é responsável pela maior parte do processo, já que o sulfeto de magnésio se forma no estado sólido, facilitando sua flotação.

$$Mg_{(s)} = Mg_{(1)} = Mg_{(g)} = Mg$$
 (3.6)

$$Mg_{(g)} + S = MgS_{(s)} \tag{3.7}$$

$$Mg_{(s)} + S \to MgS_{(s)} \tag{3.8}$$

Finardi (1997) destacou que a dissolução do magnésio no ferro líquido é o fator limitante da dessulfuração. A solubilidade do magnésio é considerada boa, aumentando quatro vezes no ferro com 4% de carbono. Assim, para um mesmo teor de magnésio dissolvido, o teor de enxofre em equilíbrio é menor em temperaturas mais baixas. Conforme evidenciado por **Saxena (1997)** e ilustrado na Figura 4.10, a eficiência da dessulfuração com magnésio aumenta em temperaturas de tratamento mais baixas (considerando que o magnésio se funde a 651°C), com maior profundidade de injeção e adição progressiva de magnésio, o que facilita sua dissolução.

Figura 4.10. Teores de enxofre em equilíbrio com o magnésio em ligas de ferro saturadas em carbono em função de três temperaturas de tratamento.



Fonte: Finardi, 1997.

Desse modo, Saxena (1997) divide o processo nas seguintes etapas:

- Dissolução do magnésio vapor no metal;
- Reação entre as bolhas de vapor de magnésio e o enxofre dissolvido;
- Precipitação do sulfeto de magnésio no banho;
- Remoção das partículas de MgS para fora do banho.

É importante destacar que **Viana** *et. al* (**1999**) observou que, no mecanismo de reação do gusa líquido, o Mg atua não apenas como dessulfurante, mas também como desoxidante quando combinado com CaO, conforme exemplificado na Equação 3.9.

$$Mg_{(s)} + CaO + S \rightarrow CaS_{(s)} + MgO_{(s)}$$
(3.9)

Misturas dessulfurantes

A combinação de dois ou mais agentes dessulfurantes pode resultar em sinergia, aumentando a eficiência da dessulfuração em comparação ao uso isolado de um único

reagente. Essa abordagem torna-se mais vantajosa tanto econômica quanto termodinamicamente.

Silva (1999) afirmou que a utilização de misturas CaO-Mg tem grande eficiência na dessulfuração, uma vez que que o magnésio se torna responsável pela desoxidação e a cal pela dessulfuração. A utilização do magnésio não apenas contribui para o controle do potencial de oxigênio no banho, facilitando a remoção de enxofre, mas também aumenta a taxa de agitação e o número de bolhas na região da pluma (onde as bolhas de gás emergem na superfície do metal líquido), melhorando o transporte de massa e, consequentemente, a velocidade das reações.

O uso de carbureto de cálcio também apresenta suas vantagens, especialmente em relação ao custo de produção. Apesar do CaC₂ ser mais caro que o CaO, estudos demonstram que sua utilização reduz a quantidade necessária de Mg, resultando em um custo final menor para a dessulfuração. **Viana** *et al.* **(2014)** investigaram o impacto da substituição de cal por CaC₂ na mistura com magnésio metálico. De acordo com os autores, o uso do carbureto reduziu em 23% o custo da dessulfuração devido à diminuição no consumo de Mg, um material de alto custo.

A Figura 4.11, de **Mazumdar e Guthrie** (**2015**), corrobora essa observação. Nela, são destacadas faixas de eficiência significativas para o uso de misturas dessulfurantes. O autor demonstra que, para uma quantidade inicial específica de enxofre no banho, existe uma proporção ideal de adição de Mg, dependendo da composição da mistura utilizada. Observase que, em comparação com a mistura à base de CaC₂, a mistura contendo CaO requer uma adição maior de magnésio.

Figura 4.11. Quantidade recomendada de adição de magnésio em função do teor inicial de enxofre no gusa.



Pointe. Mazunidar, Outinie, 20

4.2 Carro Torpedo

Kirmse (2006) e **Santos (2016)** apontam que a dessulfuração em carros torpedos é amplamente adotada em todo o mundo, sendo utilizada total ou parcialmente por praticamente todas as grandes siderúrgicas do Brasil. No entanto, devido à sua geometria, o carro torpedo não é o reator ideal para esse processo, visto que foi predominantemente projetado para transportar o ferro-gusa até as aciarias, bem como para preservar a temperatura do gusa por possuir paredes internas revestidas principalmente com refratários aluminosos e um sistema de manutenção de temperatura, embora possam ocorrer quedas ocasionais.

4.2.1 Princípio de funcionamento

O procedimento operacional de de-S nos carros torpedos consiste na injeção de um único material ou de uma mistura de materiais dessulfurantes em estado sólido. O ferro-gusa, proveniente do alto-forno, é transferido para o reator e transportado até a estação de tratamento, onde, conforme **Santos (2016)**, os agentes são injetados por meio de uma lança refratária. Essa injeção utiliza gás inerte para promover a agitação do banho em posições verticais ou inclinadas, como ilustrado nas Figuras 4.12 e 4.13. Em seguida, o gusa é transportado, acoplado a uma locomotiva, até a aciaria, onde ocorre a operação de

cambamento, que consiste no vazamento do material do carro torpedo para a panela de transferência.



Figura 4.12. Desenho esquemático de injeção de agente dessulfurante com lança vertical.

Fonte: Santos, 2016.



Figura 4.13. Desenho esquemático de injeção de agente dessulfurante com lança inclinada.

Fonte: Santos, 2016.

4.2.2 Efeitos da geometria do reator

Como supracitado, **Silva** (**2023**) afirmou que, pelo fato da agitação do banho ser ineficaz para alcançar uma homogeneização adequada do ferro-gusa, a utilização dos carros torpedos mostra-se pouco eficiente em comparação com as panelas de transferência, uma vez que a taxa de de-S é governada pelo transporte de massa. De acordo com **Lemos (2011**), a geometria dos carros torpedos propicia a formação de zonas mortas em seu interior, o que

dificulta a mistura uniforme do material, ou seja, as partículas de dessulfurantes interagem com um volume limitado do gusa. Isso resulta em uma perda de eficiência do processo devido às menores taxas de agitação do banho.

4.2.3 Efeitos da escolha do dessulfurante e injeção de gás

Kirmse (2006) evidenciou que o sucesso do processo é fortemente influenciado pelo tipo de dessulfurante escolhido e pela taxa de injeção de gás. Desse modo, **Santos** (2016) destacou que diferentes métodos de injeção foram desenvolvidos para otimizar a taxa de dessulfuração no reator, sendo que a vazão de nitrogênio é um parâmetro que contribui positivamente para a eficiência do processo. Nesse contexto, **Nakai** *et al.* (2015) demonstraram que a área interfacial entre a partícula dessulfurante e o ferro-gusa aumenta à medida que a vazão de gás inerte (nitrogênio) é incrementada, elevando a taxa de dessulfuração nos carros-torpedo ao longo do tempo, conforme ilustrado na Figura 4.14.



Figura 4.14. Taxa de dessulfuração x vazão de nitrogênio.

Fonte: Nakai et al., 2015.

No que concerne os agentes dessulfurantes, **Silva (2012)** destacou que a dessulfuração do ferro-gusa no carro torpedo utiliza diferentes agentes, com o carbureto de cálcio demonstrando o melhor desempenho. Entre os componentes utilizados nos dessulfurantes, o fluoreto de cálcio (fluorita) é fundamental, pois atua para fluidificar a escória gerada durante o

processo. No entanto, seu uso levanta preocupações, uma vez que pode causar erosão no revestimento refratário. Além disso, a presença de flúor na escória é prejudicial ao meio ambiente, e há uma escassez de fluorita de alta qualidade no mercado brasileiro.

4.2.4 Efeitos de alterações na capacidade do reator

Além disso, a manutenção do volume útil dentro do carro torpedo também é crucial. A Figura 4.15 de **Finardi (1997)** ilustra o consumo específico de reagente em relação à capacidade dos carros torpedos. Esse consumo pode aumentar grandemente devido à formação de incrustações com escória, resultando consequentemente na redução da capacidade de transporte do reator, bem como, alterações nas paredes refratárias de seu interior.

Figura 4.15. Efeito da quantidade de gusa no carro torpedo sobre o consumo específico de reagente.



Fonte: Finardi, 1997.

É fundamental considerar o desgaste dos refratários do carro torpedo como uma variável que influencia no processo de dessulfuração de gusa. O estudo realizado por **Silva** *et al.* (2007) destacam que, além do transporte de gusa para a aciaria, os carros torpedos enfrentam outras demandas adicionais supracitadas consideravelmente mais severas, impactando o revestimento refratário. Isso tem exigido a implementação de soluções de engenharia personalizadas, ajustes operacionais e novas estratégias gerenciais. Aliado a isso, segundo **Kirmse (2006)**, o emprego de agentes que minimizam a formação de "cascões" nas

paredes refratárias também se torna necessário. Dessa forma, é imprescindível que haja realização de inspeções regulares no revestimento, escumação de escória, entre outros, uma vez que o monitoramento do perfil de desgaste é a ferramenta gerencial que possibilita a melhoria contínua do processo. Isso visa maximizar a vida útil do equipamento e reduzir os custos de manutenção.

4.2.5 Tempo de tratamento e cinética de reações

Para tentar descrever a cinética de reação de de-S nos carros torpedos, **Santos (2016)** realizou experimentos seguindo o modelo proposto pela constante cinética de **Oeters (1994)**, e demonstrou que, embora a cinética siga aproximadamente o tipo de equação proposto, não parece ser viável descrever todas as corridas com a mesma constante cinética. Porém, dois principais fatores foram identificados como influenciadores da constante cinética: o teor de silício no gusa e a temperatura de tratamento. Corridas com teor de silício mais elevado ou tratamento em temperaturas mais altas exibiram uma cinética de dessulfuração mais acelerada. Analogamente, o trabalho de **Santos et al. (2016)**, também evidenciou que não foi observado um período de incubação para a dessulfuração nos carros torpedos. Em todas as tentativas de ajuste dos coeficientes do modelo, os resultados indicaram a ausência de tempo de incubação.

4.3 Reator Kanbara

4.3.1 Princípio de funcionamento

Kirmse (2006) explicou que o processo KR se diferencia de outros métodos de dessulfuração pelo uso de um agitador mecânico (*impeller*), posicionado de forma central ou excêntrica na panela de gusa. O agente dessulfurante é adicionado pelo topo do reator, dispersando-se na superfície do líquido em vez de formar uma emulsão, como mostrado na Figura 4.16.



Figura 4.16. Representação esquemática do reator KR.

Fonte: Kirmse, 2006.

Seshadri *et al.* (2007) destacaram que a operação de uma instalação industrial voltada à dessulfuração de ferro-gusa líquido no processo KR é relativamente simples. O sistema funciona como uma grande unidade de mistura, cuja eficácia depende de maximizar o contato entre o agente dessulfurante e o ferro-gusa, aproveitando a intensa turbulência gerada pelos braços rotativos submersos. Esse mecanismo de agitação mecânica promove uma interação eficiente entre o dessulfurante e o gusa, minimizando os obstáculos à reação, que é controlada pelo transporte de massa.

De acordo com **Oliveira** (2015), a cinética das reações é otimizada, possibilitando o uso de misturas dessulfurantes mais econômicas sem comprometer o tempo de tratamento. Adicionalmente, em apenas 10 ou 15 minutos de tratamento, é possível alcançar taxas de de-S de até 90%. A Figura 4.17. de **Barão** (2008 *apud* **Oliveira**, 2015) evidencia esse fato.

Nesse processo, há uma preferência pelo uso de reagentes sólidos como a cal, uma vez que **Tassot, Namba e Wang (2014** *apud* **Santos, 2016)** expuseram que, nesse processo, o agente utilizado é composto majoritariamente por 90% de cal e 10% de fluorita em conjunto com outros compostos, conforme ilustrado na Figura 4.18. "Simultaneamente, a manutenção da condição de baixo potencial de oxigênio no banho metálico deve ser assegurada, o que

causa a elevação do coeficiente de partição do enxofre entre o banho e o dessulfurante" (Lemos, 2011, p. 9).



Fonte: Barão, 2008 apud Oliveira, 2015.

Figura 4.18. Adições realizadas ao gusa em um Reator Kanbara.



Fonte: Lemos, 2011.

4.3.2 Efeitos da agitação e granulometria dos reagentes

Kirmse (2006) destacou que o sucesso no reator KR depende da agitação e da granulometria do reagente, que determinam a área de interface e o desempenho da dessulfuração. A intensa turbulência garante bom contato entre reagente e gusa, essencial para o sucesso do processo. A taxa de transferência de massa facilita o transporte de reagentes e a remoção de produtos, enquanto maior agitação e menor granulometria dos reagentes favorecem a emulsificação entre metal e escória. No entanto, Lemos (2011) apontou que

partículas finas tendem a aderir às pás do agitador, prejudicando o processo e exigindo maior rotação. Embora isso resolva a mistura, causa problemas como desgaste prematuro das pás, aumento do torque, maior consumo de energia e acelera o desgaste do refratário do reator.

4.3.3 Efeitos da profundidade e número de palhetas do impeller

O aumento da profundidade de imersão do agitador, com rotação constante, melhora a circulação e o desempenho de dessulfuração, como ilustrado na Figura 4.19. Ando (1975) observou que, a 150 rpm, a eficiência de dessulfuração foi de 90%. O processo KR se destaca por essa alta eficiência. O autor também apontou que o aumento do número de palhetas do agitador eleva a eficiência, embora na prática seja limitado a 8 palhetas devido à espessura. Kirmse (2006) relatou que, em operações com 18 toneladas de gusa, agitadores com 6 palhetas apresentaram maior durabilidade.





Fonte: Kirmse, 2006.

4.3.4 Reator Kanbara com injeção de gás

Estudos de modelagem física em água foram conduzidos por **Conceição** *et al.* (2016). Os autores objetivaram demonstrar a influência da injeção auxiliar de gás utilizando próprio *impeller* sobre o tempo de mistura no reator KR e sobre a área de contato entre o gás e o líquido. Foram avaliadas diferentes velocidades de rotação do *impeller* (100, 120, 140 e 160rpm), vazões de gás injetado (0, 10, 20 e 30L/min) e pontos de injeção (pela lateral e pela base das pás). Foi notado que a frequência de rotação do agitador afeta diretamente a cinética do processo, com velocidades mais altas resultando em menores tempos de mistura. Em uma das medidas realizada no fundo da panela, notou-se que a injeção de gás reduziu o tempo de mistura em 24%, aumentando a superfície gás/água em 120%, mas não houve diferença significativa entre as posições de injeção lateral e no fundo das pás. Os resultados foram comparados com a condição sem injeção de gás, revelando que a injeção de gás é eficaz na redução do tempo total de mistura, destacando grande potencial de implementação do *impeller* em escalas industriais.

Torres (2017) também propôs a otimização da eficiência do reator KR por meio da injeção auxiliar de gás, reativo ou não, para aumentar a turbulência e intensificar a interação entre metal e escória, além de melhorar as condições químicas para a dessulfuração. Em um modelo com água, o autor investigou diversos aspectos como o tempo de homogeneização, a área interfacial entre as fases líquida e gasosa e a dispersão da escória, e as simulações matemáticas foram realizadas para analisar o comportamento turbulento do modelo. Os resultados mostraram que a injeção de gás melhora o arraste de escória para o fundo da panela, aumentando o campo ativo para as reações. A interação entre gás e líquido depende da dispersão e desintegração das bolhas, assim como do seu tempo de permanência no sistema. O autor notou, também, que a injeção de gás pelo fundo da panela apresentou melhor desempenho do que o sopro pelo agitador, como foi realizado no trabalho de **Conceição et al.** (**2016**). Como comprovação, as simulações numéricas demonstraram uma forte correlação entre os modelos físico e matemático, destacando uma melhora significativa do processo ao adotar essa nova abordagem.

4.4 Panela de transferência com lança submersa fixa

4.4.1 Princípio de funcionamento

Kirmse (2006) e Silva (2012) ressaltam que, nas panelas de transferência com lança submersa fixa, o material dessulfurante é misturado ao ferro-gusa por meio da injeção

pneumática diretamente no metal líquido. Esse processo gera a agitação necessária para garantir uma mistura eficiente, proporcionando um bom tempo de contato e elevando as velocidades de reação. A injeção do dessulfurante é realizada por uma lança vertical submersa a cerca de 2,5 metros de profundidade, com uma taxa de injeção variando entre 30 e 60 kg/min utilizando gás de arraste, conforme ilustrado na Figura 4.20.

Figura 4.20. Desenho esquemático de injeção de agente dessulfurante em panela: vista lateral, vista superior e detalhe da lança de injeção.



Fonte: Silva, 2012.

De acordo com **Silva** (2023) e **Visuri** *et al.* (2020), a dessulfuração do ferro-gusa em panela é extensamente empregada mundialmente. Embora as perdas térmicas nesse tipo de reator sejam mais elevadas em comparação com as observadas nos carros torpedos, há uma diminuição nas zonas mortas dentro do reator, como também, um controle mais preciso da agitação e de outros parâmetros operacionais.

Silva (2012) destacou que além de oferecer uma agitação mais eficaz, as panelas também proporcionam vantagens como um prolongamento do tempo de permanência das bolhas de gás inerte e facilidade de remoção da escória ao término do processo. O tempo de tratamento depende dos teores de enxofre inicial e desejado, variando entre 10 e 20 minutos, e o gás de arraste utilizado é normalmente o nitrogênio. Deo *et al.* (2005 *apud* Costa, Alves e Siqueira 2022) indicaram que os agentes dessulfurantes majoritariamente utilizados no processo são o carbureto de cálcio, magnésio ou cal calcítica, introduzidos individualmente ou em combinação entre si.

4.4.2 Efeitos do tamanho das partículas injetadas

Junior (2022) afirmou que nos sistemas que operam com escória de topo, ou seja, sem agitação mecânica do banho metálico, o processo de dessulfuração pelo mecanismo de difusão é limitado, dependendo do transporte de enxofre dissolvido no metal até a escória. Para contornar essa limitação do processo, Silva (1999) destacou em seu estudo que a utilização de partículas dessulfurantes menores, desde que a aglomeração seja evitada, é uma alternativa eficaz para aumentar a área de interface sólido-líquido na transferência de massa.

Silva (1999) ilustrou que, para partículas de 150, 300 e 450 mícrons as taxas globais iniciais de dessulfuração foram de -0,0245, -0,0238 e -0,0233 moles de enxofre por tonelada por segundo, respectivamente. Isso implica em menores teores residuais de enxofre para um determinado cenário operacional. Por outro lado, evidenciando a significativa redução da área de interface com o aumento do tamanho das partículas, o autor notou que a contribuição relativa das partículas dispersas no metal líquido diminui com o aumento do tamanho das partículas, devido à redução da área de interface metal-partícula. Para partículas de 150 e 450 mícrons, a contribuição relativa à escória de topo foi de 72% e 69%, respectivamente, enquanto a contribuição das partículas dispersas no metal líquido foi de 2% e 0,5%.

Dessa maneira, **Silva (1999)** sugere que a adição de carbonatos ao reagente é uma abordagem econômica e eficiente para a produção de partículas finas de CaO, que são geradas durante a decomposição térmica do sub-reagente carbonatado. Esse processo oferece vantagens cinéticas significativas no pré-tratamento do gusa, além de contribuir para a redução da vazão de gás de arraste, proporcionando benefícios econômicos adicionais.

4.4.3 Efeitos do entupimento do bico da lança

Fernandes (2023) evidenciou que a obstrução de lanças nas panelas de transferência é um problema recorrente, decorrente da injeção de materiais finos e pulverizados. As partículas micropulverizadas, devido ao seu tamanho reduzido, apresentam uma maior tendência à aglomeração, o que leva ao entupimento dos bicos das lanças de injeção. Essas obstruções podem ocorrer por diversos motivos:

- Aglomeração de partículas: As partículas finas podem se aglomerar facilmente durante o transporte pelo nitrogênio, resultando em blocos que obstruem a lança e a linha de injeção.
- Acúmulo de material nas superfícies internas: O transporte do material pulverizado pode levar ao acúmulo de partículas nas superfícies internas da lança e da linha de transporte, criando depósitos que bloqueiam o fluxo.
- Incompatibilidade de materiais: A interação química entre o material pulverizado e o nitrogênio pode resultar na formação de compostos insolúveis que se acumulam, obstruindo a lança e a linha de injeção.
- Velocidade inadequada de transporte: A velocidade do nitrogênio pode influenciar a formação de aglomerados e a obstrução. Velocidades excessivas podem aumentar a turbulência, favorecendo a formação de aglomerados.

Assim, **Fernandes** (2023) apresenta algumas medidas para reduzir ou sanar esse problema, visando garantir um processo industrial mais eficiente e seguro:

- Pré-tratamento adequado: Realizar um pré-tratamento do material pulverizado, como secagem e adição de agentes antiaglomerantes para reduzir a formação de aglomerados.
- Controle da velocidade de transporte: Ajustar a velocidade do nitrogênio conforme as características do material e do processo, a fim de minimizar a formação de aglomerados e a obstrução.
- Uso de materiais resistentes à obstrução: Utilizar lanças e linhas de injeção feitas de materiais resistentes, como aço inoxidável ou cerâmicos, de maneira a reduzir a adesão das partículas e evitar acúmulos.
- Monitoramento contínuo: Implementar sistemas de monitoramento contínuo para detectar obstruções em estágios iniciais e permitir ações corretivas imediatas.
- Limpeza regular: Realizar limpezas periódicas das lanças e linhas de injeção para remover acúmulos de material e prevenir obstruções.

4.4.4 Efeitos da morfologia, posição e profundidade da lança

Silva (2023) destacou que a eficiência da dessulfuração está diretamente relacionada ao transporte de massa gerado pela agitação. O fluxo de fluido dentro do reator deve maximizar a dispersão das partículas do agente dessulfurante no banho metálico, favorecendo a cinética das reações e, assim, reduzindo o tempo de tratamento e o consumo de matériasprimas. Nesse contexto, a escolha da morfologia e da posição ideal da lança de injeção é crucial para alcançar a máxima produtividade no processo.

Nesse sentido, **Tripathi** *et al.* (2016) compararam a eficiência de sete diferentes morfologias de lança de dessulfuração em panelas, utilizando experimentos de modelagem física e Fluidodinâmica Computacional (CFD). O estudo teve como objetivo identificar qual morfologia de lança proporcionaria os melhores resultados em termos de tempo de homogeneização e tempo de residência das bolhas de gás no banho. As configurações testadas, mostradas na Figura 4.21, foram: (a) uma única saída vertical, (b) duas saídas laterais opostas paralelas ao fundo da panela, (c) duas saídas laterais opostas com inclinação de 15°, (e) quatro saídas laterais equidistantes paralelas ao fundo da panela, (f) duas saídas curvas, opostas e paralelas ao fundo, e (g) duas saídas curvas, opostas e inclinadas.



Figura 4.21. Diferentes configurações de lanças.

Fonte: Tripathi et al., 2016.

Os autores compararam o perfil de velocidades na seção transversal no meio da panela (Figura 4.22) e concluíram que a morfologia (f) gerou o perfil de agitação mais uniforme entre as lanças fixas.



Figura 4.22. Fluxo de velocidades na seção transversal do meio da panela para cada tipo de lança.

Fonte: Tripathi et al., 2016.

Wang, Zheng e Zhu (2020) investigaram os efeitos da profundidade e da posição radial da lança de injeção, além da influência da distância radial entre os orifícios de uma lança com duas saídas. As distâncias testadas entre os furos de saída foram apresentadas na Figura 4.23: (a) 180°, (b) 135°, (c) 90° e (d) 45°. A configuração que apresentou os melhores resultados em termos de tempo de homogeneização e tempo de residência das bolhas foi a com 90° entre os furos. Com essa condição fixa, avaliou-se o efeito da profundidade, testando-se profundidades de 700 mm, 720 mm, 740 mm e 760 mm, observando-se os mesmos parâmetros. Constatou-se que, à medida que a profundidade da lança aumentava, os efeitos de agitação no fundo da panela se intensificavam, o que resultava em um aumento gradual da velocidade do fluido na parte superior. O melhor tempo de homogeneização foi alcançado com uma profundidade de 740 mm. Com essa profundidade fixada, os autores avaliaram a influência da posição radial da lança, utilizando a razão r/R, onde r é a distância entre a lança e o centro da panela e R é o raio da panela. As razões testadas foram 0, 0.1, 0.2 e 0.3.

Os resultados mostraram que, quanto mais distante a lança estava do centro da panela, mais uniforme era o fluxo, o tempo de tratamento diminuía e a quantidade de gás injetado era menor. No entanto, o aumento do fluxo nas proximidades das paredes da panela reduzia a vida útil do refratário. Assim, os autores recomendaram uma razão de 0.2 para maximizar a eficiência. A Figura 4.23 apresenta o perfil de velocidades para as diferentes posições radiais, destacando em (c) a condição ideal encontrada: lança com distância de 90° entre os furos de saída, profundidade de 740 mm e posição radial com razão de 0.2.

Figura 4.23. Distribuição de velocidades com diferentes posições radiais da lança submersa: (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, d (0.3).



Fonte: Wang, Zheng e Zhu (2020).

4.4.5 Custos da dessulfuração com injeção por lança

Silva (2012) destacou que, ao calcular o custo total do tratamento de dessulfuração, diversos fatores devem ser considerados além do custo das misturas dessulfurantes. Esses fatores incluem o custo da lança e sua vida útil, os refratários utilizados no revestimento das panelas, o nitrogênio consumido, além dos custos relacionados à perda de temperatura durante o processo, perda de metal, limpeza dos gases gerados, remoção e armazenamento de escórias, mão de obra e o tempo necessário para a dessulfuração. Portanto, basear-se apenas no custo do dessulfurante para estimar os custos do processo pode resultar em conclusões equivocadas.

De acordo com **Silva (2012)**, a adição de fluidificantes comuns, geralmente à base de álcalis ou fluorita, aos agentes dessulfurantes, como cal e carbureto de cálcio, resulta em um maior consumo de reagentes, mas reduz o teor de ferro na escória de dessulfuração em

comparação com o uso de substâncias puras. Segundo o autor, embora os gastos com produtos de dessulfuração tenham aumentado cerca de 10%, as perdas metálicas foram reduzidas em mais da metade, resultando em uma diminuição de 20% no custo total do processo de dessulfuração.

Além disso, **Silva** (**2012**) afirmou que as despesas relacionadas à lança representam apenas uma pequena fração dos custos totais com produtos de dessulfuração, variando entre 1% e 2% do total. Por meio da melhoria contínua dos materiais e componentes refratários, bem como do processo de montagem, é possível aumentar a vida útil da lança, o que contribui para a redução de seu impacto nos custos gerais.

4.5 Panela de transferência com lança submersa rotativa

4.5.1 Princípio de funcionamento

O funcionamento das panelas de transferência com lança submersa rotativa consiste basicamente na substituição de uma lança fixa por uma lança rotativa, com a capacidade de variações na velocidade de rotação, profundidade, posição radial e vazão de gás inerte, como ilustrado na Figura 4.24. **Fernandes (2023)** explicou que o processo de dessulfuração envolve as seguintes etapas: amostragem e análise do gusa, cálculo da dosagem do agente dessulfurante, controle da vazão do agente, injeção do dessulfurante (como magnésio, cal e carbureto de cálcio) e rotação da lança.

Segundo **Silva (2012)**, a utilização de uma lança rotativa, assim como o *impeller* do KR, promove uma agitação mais eficaz do banho metálico, aumentando o contato do agente dessulfurante injetado com o gusa líquido. Isso resulta em um desempenho superior no processo de dessulfuração.



Figura 4.24. Desenho esquemático de injeção de agente dessulfurante em panela; vista lateral e superior, de um sistema com lança rotativa de injeção.

Fonte: Silva, 2012.

4.5.2 Efeitos de diferentes análises utilizando panelas com lanças rotativas

Segundo os testes comparativos descritos por **Silva** (**2012**), a eficiência de dessulfuração com o uso do sistema de lança rotativa foi 20% superior em relação à lança fixa. Com isso, o consumo de agentes pode ser reduzido, assim como o tempo de tratamento, especialmente quando o equipamento permite uma maior vazão de injeção.

Costa, Alves e Siqueira (2007) conduziram testes preliminares em um modelo físico para examinar o impacto da rotação no padrão de velocidade, observando um aumento na eficiência de de-S devido à melhoria na agitação. Analisaram a eficácia de de-S do banho ao empregar uma lança com dois furos opostos em rotação em comparação com uma lança de um único furo sem rotação. Os autores afirmam que a implementação da lança rotativa causou uma redução de 54,5% nas perdas térmicas e uma diminuição de 25% no consumo de agentes dessulfurantes, bem como, um incremento de 18% na taxa de de-S e uma redução do tempo de tratamento em 25%, demonstrando impactos positivos em termos de custos.

Oliveira *et al.* (2013) realizaram uma comparação dos resultados ao substituir a lança fixa pela rotativa em escala industrial com 965 corridas com a lança fixa e 932 corridas com a lança rotativa. Os autores evidenciaram uma redução de 4,1% no consumo de reagentes

dessulfurantes, bem como, obtiveram uma diminuição de 18,2% no tempo de tratamento. Além disso, houve uma redução de 72% no tempo de limpeza das estações e uma diminuição na projeção de material metálico durante o tratamento (estimada em 100 toneladas de gusa por mês).

Wu *et al.* (2021) investigaram os efeitos de dois métodos de agitação no processo de dessulfuração: a rotação unidirecional da lança e a agitação pulsada com rotação em sentidos opostos. Os resultados experimentais mostraram diferenças significativas nas mecânicas de arrastamento entre os dois métodos. Quando a lança gira em um único sentido, forma-se um grande vórtice espiral no centro do banho metálico. Isso ocorre porque o líquido é empurrado para as bordas pela força centrífuga, diminuindo o nível de líquido no centro e criando o vórtice espiral. Com o aumento do nível do líquido nas bordas e a rotação central mais rápida que nas extremidades, o agente dessulfurante tende a se concentrar no centro do banho, girando junto com o líquido. No entanto, poucas partículas penetram no líquido, permanecendo majoritariamente suspensas na superfície. Ao adotar a agitação pulsada com rotação em sentidos opostos, o movimento do líquido no centro e nas bordas ocorre em direções diferentes, aumentando a diferença de velocidade em comparação à rotação unidirecional.

Silva (2023) utilizou um modelo físico de panela de transferência com lança rotativa de injeção pneumática para avaliar os efeitos de profundidade, posição radial, rotação da lança e vazão de gás na homogeneização do banho. O ferro-gusa foi simulado com água e ar comprimido, e a condutimetria mediu o tempo de homogeneização. Testes de transferência de massa entre água e óleo, usando timol como traçador, avaliaram a velocidade das reações. Observou-se que a maior vazão de gás acelerava a homogeneização, mas vazões pequenas foram ineficazes. A rotação da lança teve maior influência em posição descentralizada, mas não afetou diretamente a homogeneização, pois não causou diferenças relevantes no tempo de mistura. O deslocamento da lança para perto das paredes aumentou o desgaste do refratário devido à formação de bolhas. As profundidades de imersão testadas não alteraram significativamente o tempo de mistura, embora a maior profundidade também contribuísse para o desgaste do refratário. Desse modo, a autora concluiu que as variações testadas não alteraram o tempo de mistura a ponto de justificar o desgaste adicional do refratário.

37

Similarmente ao trabalho de **Silva (2023)**, **Fernandes (2023)** analisou o efeito do entupimento do bico da lança rotativa, concluindo que a vazão de gás é o principal fator no tempo de homogeneização: quanto maior a vazão, mais rápida a homogeneização. No entanto, para grandes variações no aumento da vazão, não houve diferença estatística significativa, sugerindo um limite de eficiência. A rotação da lança também não mostrou impacto relevante no tempo de homogeneização. A obstrução de um bico não comprometeu a dessulfuração, permitindo otimizar a troca da lança sem prejudicar a produção em caso de ocorrência real. Apesar das diferenças na dispersão do fluxo observadas, essas alterações não afetaram significativamente o comportamento do sistema.

4.6 Comparação de Eficiência dos Processos

Como mencionado anteriormente neste trabalho, diversos autores da literatura afirmaram que o processo de dessulfuração é mais eficiente quando realizado durante a etapa de pré-tratamento do ferro-gusa. Nesse contexto, a Tabela 4.1, de **Ghosh e Chatterjee (2010** *apud* **Oliveira, 2015)**, apresenta uma comparação de diversos parâmetros do processo de dessulfuração no gusa e no aço.

Parâmetros	Dessulfuração no ferro-gusa	Dessulfuração no aço
Dotongial de ovigânia	Baixo (FeO na escória =	Alto (FeO na escória =
i otenciai de oxigenio	0,25%)	18%-20%)
Temperatura	1300°C-1500°C	Maior do que 1600°C
Coeficiente de atividade	4,5-6	1,5
Custo da dessulfuração	Baixo	Alto
Eficiência da dessulfuração	Alta	Baixa
Queda da Temperatura	Manipulada	Não manipulada

Tabela 4.1. Comparação do processo de dessulfuração no ferro-gusa e no aço.

Fonte: Adaptado de Ghosh; Chatterjee, 2010 apud Oliveira, 2015.

Complementando essa análise, a Tabela 4.2, de **Yin** (**2011** *apud* **Torres, 2017**) apresenta resultados satisfatórios em relação aos custos associados às etapas de dessulfuração realizadas nos processos.

Processo de dessulfuração	Em alto- forno	No pré- tratamento de gusa	Em convertedor	Em panela
Custo para remover 1kg de enxofre (US\$)	27	10,5	177	64

Tabela 4.2. Comparativo do custo de dessulfuração em diferentes processos.

Fonte: Yin, 2011 apud Torres, 2017.

Neste estudo, foram comparadas as principais características dos processos de dessulfuração do ferro-gusa com base na literatura. A análise detalhada de cada método permitiu destacar suas vantagens e desvantagens. A Tabela 4.3 apresenta uma síntese dos processos, seguida por uma discussão sobre os pontos fortes e fracos de cada um.

...

. .

. .

. . .

I abela 4.5. Sintese das informações descritas na literatura.					
Processo	Carro Torpedo	Reator Kanbara	Panela de	Panela de	
			transferência	transferência	
			com lança	com lança	
			submersa fixa	submersa	
				rotativa	
Agentes	Majoritariamente,	Majoritariamente,	CaO, Cal	CaO, CaC ₂ ,	
dessulfurantes	$CaC_2^{(a)}$	CaO ^(j)	calcítica, MgO	MgO ou	
			ou misturas (m)	misturas ⁽ⁿ⁾	
Tempo de	Não observado (d), (e)	10-15 min ^{(h), (i)}	10-20 min ^(a)	Não relatado	
tratamento					
Taxa de	Baixa ^{(b), (c)}	Alta ^{(h), (l)}	Moderada (b), (o)	Alta ^{(p), (q)}	
dessulfuração					
Custo	Alto ^{(f), (g)}	Baixo ^(h)	Moderado (a)	Moderado (p), (q)	

(a) Silva (2012); (b) Silva (2023); (c) Lemos (2011); (d) Santos (2016); (e) Santos *et. al* (2016); (f) Silva *et. al* (2007); (g) Kirmse (2006); (h) Oliveira (2015); (i) (Barão, 2008 *apud* Oliveira, 2015); (j) Tassot, Namba e Wang (2014 *apud* Santos, 2016); (l) Seshadri *et. al* (2007); (m) Deo *et al.* (2005 *apud* Costa, Alves e Siqueira 2022); (n) Fernandes (2023); (o) Visuri *et. al* (2020); (p) Oliveira *et al.* (2013); (q) Costa, Alves e Siqueira (2022).

Fonte: Elaborado pela autora.

Carro Torpedo

- Vantagens:
 - A dessulfuração ocorre durante o próprio transporte do ferro-gusa, o que elimina a necessidade de transferências adicionais entre reatores;
 - O sistema conta com um mecanismo de manutenção de temperatura, garantindo que o processo ocorra de maneira eficiente sem grandes variações térmicas.
- Desvantagens:
 - A formação de zonas mortas no interior do reator dificulta a mistura uniforme do material, comprometendo a eficiência do processo;
 - O agente dessulfurante utilizado apresenta um alto custo, o que aumenta os gastos operacionais;
 - A formação de "cascões" nas paredes do reator pode prejudicar o desempenho do equipamento;
 - A utilização de fluorita como fluidificante da escória, embora eficaz, degrada o revestimento refratário do reator e gera impactos negativos ao meio ambiente.

Reator Kanbara

- Vantagens:
 - O baixo custo do agente dessulfurante torna o processo uma alternativa econômica e viável;
 - A intensa agitação do banho promove uma maior taxa de dessulfuração, aumentando significativamente a eficiência;
 - O curto tempo de tratamento contribui para a otimização da operação, tornando o processo mais ágil e produtivo;
 - O uso de agentes dessulfurantes com granulometria fina potencializa a reatividade no banho, maximizando a remoção de enxofre;
 - A injeção de gás melhora ainda mais o tratamento, ao intensificar a agitação do banho e, consequentemente, a eficácia geral do processo.

- Desvantagens:
 - A excentricidade do agitador pode causar desgaste nos revestimentos refratários, comprometendo a durabilidade e eficiência do reator;
 - A aplicação de partículas finas de dessulfurante pode danificar as pás do agitador, o que pode afetar o desempenho do equipamento ao longo do tempo.

Panela de transferência com lança submersa fixa

- Vantagens:
 - O processo de dessulfuração permite a utilização de uma mistura de agentes dessulfurantes, o que o torna economicamente viável;
 - Caracteriza-se por seus tempos curtos de operação, otimizando a eficiência;
 - A relação entre a vazão de gás e os resultados obtidos é positiva; quanto maior a vazão, melhores são os resultados;
 - A possibilidade de excentricidade da lança também desempenha um papel importante, gerando resultados significativos na homogeneização do banho;
 - O uso de partículas menores de dessulfurantes facilita o contato entre o material e o ferro-gusa, aumentando a eficácia do processo;
 - A morfologia da lança pode ser ajustada para alcançar melhores resultados de homogeneização, evidenciando a importância do *design* na eficiência do tratamento.
- Desvantagens:
 - A excentricidade e a profundidade da lança podem comprometer a integridade dos refratários, levando a um desgaste prematuro do equipamento;
 - A adição de materiais dessulfurantes com granulometria fina pode resultar no entupimento dos bicos da lança, o que prejudica a eficiência do processo de dessulfuração.

Panela de transferência com lança submersa rotativa

- Vantagens:
 - O processo de dessulfuração permite a utilização de uma mistura de agentes dessulfurantes, o que o torna economicamente viável;
 - Caracteriza-se por seus tempos curtos de operação, otimizando a eficiência;
 - A relação entre a vazão de gás e os resultados obtidos é positiva: quanto maior a vazão, melhores são os resultados;
 - A possibilidade de excentricidade da lança também desempenha um papel importante, gerando resultados significativos na homogeneização do banho;
 - O uso de partículas menores de dessulfurantes facilita o contato entre o material e o ferro gusa, aumentando a eficácia do processo.
 - A morfologia da lança pode ser ajustada para alcançar melhores resultados de homogeneização, evidenciando a importância do design na eficiência do tratamento.
- Desvantagens:
 - A excentricidade e a profundidade da lança podem comprometer a integridade dos refratários, levando a um desgaste prematuro do equipamento;
 - A adição de materiais dessulfurantes com granulometria fina pode resultar no entupimento dos bicos da lança, o que prejudica a eficiência do processo de dessulfuração;
 - A rotação da lança não apresenta resultados significativos na homogeneização do banho.

5 CONCLUSÃO

Nesta pesquisa, foram descritos e comparados os principais métodos de dessulfuração utilizados no pré-tratamento do ferro-gusa, considerando os aspectos cinéticos, termodinâmicos e econômicos discutidos na literatura.

A dessulfuração realizada em carros torpedos apresentou o pior desempenho entre os métodos analisados, em função da formação de zonas mortas no interior do reator compromete a homogeneização do banho, reduzindo a eficiência do processo. Além disso, o reagente mais utilizado (CaC₂) possui um custo elevado e a adição de fluorita como fluidificante da escória, embora comum, pode gerar cascões e causar impactos ambientais negativos. Contudo, esse método tem a vantagem de manter a temperatura do banho e permitir que a dessulfuração ocorra durante o transporte do ferro-gusa, eliminando a necessidade de transferências adicionais entre reatores.

Por outro lado, o reator Kanbara se destacou como o método mais eficiente, utilizando um reagente utilizado (CaO) de baixo custo e amplamente disponível. A alta eficiência desse processo deve-se à intensa homogeneização do banho, promovida pelo agitador do reator, resultando numa remoção rápida e eficaz de grandes quantidades de enxofre.

As panelas de transferência demonstraram resultados satisfatórios, tanto nas versões com lança fixa quanto nas com lança rotativa. A eficácia da dessulfuração está diretamente relacionada a várias variáveis, como a posição, morfologia, profundidade da lança e vazão de gás. Em ambas, uma maior vazão acelera a homogeneização do banho, o que é fundamental para a eficiência do processo de dessulfuração. As lanças descentralizadas mostraram-se particularmente eficazes na remoção de enxofre, embora a turbulência gerada possa acelerar o desgaste do revestimento refratário da panela. No caso das lanças submersas rotativas, a rotação melhora o contato entre o agente dessulfurante e o ferro-gusa promovendo uma agitação mais eficaz do banho. Ao adotar a posição descentralizada, observou-se uma melhoria no fluxo de velocidades dentro do reator, entretanto, observou-se que a rotação da lança não teve um impacto significativo no tempo de homogeneização.

43

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDO, R.; Kamoshida, T. Desulphurization Process Using an Impeller With a Guide Plate. **Metallurgical Transactions ISIJ**, v. 15, p. 606-612, 1975.

BARÃO, C. D. FABRICAÇÃO DE AÇO EM FORNO BÁSICO A OXIGÊNIO - LD. Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração (ABM), 2008. *apud* OLIVEIRA, S. M. R. D. Desenvolvimento de Metodologia para prever a Eficiência de Dessulfuração do Ferro-Gusa Através da Termodinâmica Computacional. 2015.

BARÃO, C.D. Pré Tratamento de Gusa Líquido. In: BARÃO, C.D *et al.* (Ed.). ACIARIA A OXIGÊNIO, 2014, São Paulo. Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração – ABM, 2014. Capítulo 4. *apud* COSTA, H. J. **Otimização do Processo de Dessulfuração de Gusa em Panela Através de Simulações Numéricas Computacionais.** 2022.

BARRON, M. A.; HILERIO, I.; MEDINA, D. Y. Modeling and Simulation of Hot Metal Desulfurization by Powder Injection. **Open Journal of Applied Sciences**, v. 5, p. 295-303, 2015.

BISWAS, A.K. **Principles of Blast Furnace Ironmaking**. Student Edition, New Dehli: SBA Publications, 1981. p. 528.

CONCEIÇÃO, P. V. S.; TORRES, F. M.; SILVA, C. A.; SILVA, I. A.; LOURENÇO, M. A.; BORGES, R. N.; SIQUEIRA, J. L. Avaliação da Injeção de Gás em um Reator Kanbara – SIRAM. 47° SEMINÁRIO DE ACIARIA – INTERNACIONAL ABM, Ouro Preto, 2016. Rio de Janeiro: ABM, 2016.

COSTA, H. J. **Otimização do Processo de Dessulfuração de Gusa em Panela Através de Simulações Numéricas Computacionais.** 2022. 71f. Dissertação. Mestrado Profissional – Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais, e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2022.

COSTA, S. L. S.; ALVES, I. L.; SIQUEIRA, J. L. Projeto e Otimização de Reator de Dessulfuração do Gusa Através de Modelo de Transposição de Resultados. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v.3, n. 4, p. 65-70, 2007.

DEO, B; LINGAMANENI, R.K; DEY, A.; BOOM, R. Strategies for Development of Process Control Models of Hot Metal Desulfurization: Conventional and AI Techniques. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 20, n. 3, p 407-419, 2005.

FERNANDES, I. C. B. **Modelamento Físico da Dessulfuração de Gusa em Panela com Lança Rotativa Submersa: Análise dos efeitos do entupimento de bico da lança**. 2023. 62f. Monografia de Graduação. Engenharia Metalúrgica. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2023.

FINARDI, J. Revisão dos Processos e dos Reagentes para Dessulfuração de Ferro Líquido. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE DESSULFURAÇÃO E CONTROLE DE INCLUSÕES DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA, MATERIAIS E MINERAÇÃO – ABM. Volta Redonda, RJ, 1997, p. 19-90. FONSECA, D.S.; BACIC; I.R. **Enxofre**. In: RODRIGUES, A.F.S. (ed.). Economia Mineral do Brasil. 2. ed. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, 2009. p. 126-141.

FRUEHAN, R.J. The Making, Shaping and Treating of Steel. 11. ed. Pittsburg: The AISE Steel Foundation, 1998. 767 p.

GHOSH, A.; CHATTERJEE, A. Ironmaking and Steelmaking: Theory and Practice. February, (2010) *apud* OLIVEIRA, S. M. R. D. Desenvolvimento de Metodologia para prever a Eficiência de Dessulfuração do Ferro-Gusa Através da Termodinâmica Computacional. 2015.

HÜSKEN, R. et al. Pretreatment and Refining of Hot Metal – Efficient technologies to cope with today's Sulphur and Phosphorous challenges. In: METEC 2015. Dusseldorf, Alemanha, 2015. *apud* TORRES, F. M. Modelamento físico e matemático dos efeitos da injeção auxiliar de gás em um reator Kanbara. 2017.

JUNIOR, C. A. C. Estudo comparativo entre dessulfuração via Escória de Topo e via Reator Kambara. 2022. 64 f. Monografia de Graduação. Engenharia Metalúrgica. Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil, 2022.

KIRMSE, O. J. Estudo do Comportamento Metalúrgico do "Reator Kambara" através de Modelagem Física. 2006. 119f. Dissertação. Mestrado em Engenharia de Materiais – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2006.

LEMOS, L.R. **Maximização da eficiência de dessulfuração do gusa líquido num reator Kanbara**. 2011. 76f. Dissertação. Mestrado em Engenharia de Materiais – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2011.

MANSUR, F.M. Monografia de graduação. Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Minas, UFOP, 2010, p 18-20. *apud* LEMOS, L.R. Maximização da eficiência de dessulfuração do gusa líquido num reator Kanbara. 2011.

MAZUMDAR, D.; GUTHRIE, R. The Physical and Mathematical Modelling of Gas Stirred Ladle Systems. **ISIJ International**. v. 35, n. 1, p. 1-20, 2015.

NAKAI, Y.; HINO, Y.; SUMI, I.; KIKUCHI, N.; UCHIDA, Y.; MIKI, Y. Efect of flux addition method on hot metal desulfurization by mechanical stirring process. **ISIJ International**. v.55, n. 7, p. 1398-1407, 2015.

NKK, Corporation; MechaStir: Mechanical Stirring de-Sulfurization System With Impeller, Anual Report, 1999.

OETERS, F. Metallurgy of Steelmaking. Berlin: Stahl und Elsen, 512 p., 1994.

OHYA, T.; Kodama, F.; Matsunaga, H.; Motoyoshi, M.; Higashigushi, M.; **Dessulfuration of Hot Metal with Burnt Lime**, Steelmaking Proceeding, vol 60, 1977, pg 345. *apud* KIRMSE, O. J. **Estudo do Comportamento Metalúrgico do ''Reator Kambara'' através de Modelagem Física**. 2006.

OLIVEIRA, R. P.; LABADIE, E. P.; RIBEIRO, F. A.; SIQUEIRA, J. L.; HERMOSILLA, N.; SALUM, R.; GAETE, O.; VIDAL, L. Melhorias do Processo de Dessulfuração de Ferro Gusa com a Implantação do Projeto SIRI na Usina Siderúrgica de Huachipato. 44° SEMINÁRIO DE ACIARIA – INTERNACIONAL ABM, 2013, Araxá. São Paulo: ABM, 2013.

OLIVEIRA, S. M. R. D. **Desenvolvimento de Metodologia para prever a Eficiência de Dessulfuração do Ferro-Gusa Através da Termodinâmica Computacional.** 2015. 108f. Dissertação. Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo. Vitória, ES, Brasil, 2015.

ORTON, J.P. The Importance of Low Sulphur on Processing and Properties of Steel. The Steel Company of Canada, Limited, Hamilton, Ontario, Canada, 1974, p. 14. *apud* SILVA, C. L. **Modelagem Física da dessulfuração de ferro gusa em Panela com Lança Submersa Rotativa**. 2023.

REIS, R.G. **Substituição de Fluorita por Nefelina no Processo de Dessulfuração de Gusa no KR**. 2017. 39 f. Monografia de Graduação. Engenharia Metalúrgica. Faculdade Santa Rita – FASAR, Conselheiro Lafaiete, MG, Brasil, 2017.

SÁ, A.P. **Comportamento Escória/Metal em Panela de Refino de Aço Agitada por Borbulhamento de Gás Inerte.** 2015. 84 f. Dissertação. Mestrado em Engenharia de Materiais – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2015.

SANTOS, R. P. M. S. **Desenvolvimento do modelo de previsão de enxofre na dessulfuração de gusa em carro torpedo**. 2016. 101f. Dissertação. Mestrado. Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, RJ, Brasil, 2016.

SANTOS, R. P. M; CASTRO, J.A.; SILVA, A.L.V.C.; MARTINS, A. A.; Desenvolvimento de um Modelo de Previsão do Teor de Enxofre na Dessulfuração de Gusa em Carro Torpedo da Companhia Siderúrgica Nacional. 47° SEMINÁRIO DE ACIARIA – INTERNACIONAL ABM, Volta Redonda, 2016. Rio de Janeiro: ABM, 2016.

SAXENA, S.K. Mechanism of Sulphur Removal in Hot Metal by Using Soda, Lime, Calcium Carbide and Magnesium Based Reagents, CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE DESSULFURAÇÃO E CONTROLE DE INCLUSÕES DA ABM. Volta Redonda, 1997. Rio de Janeiro: ABM, 1997a.

SAXENA, S.K. Recent trends in themas desulphurization of hot metal in integrated steel plants. CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE DESSULFURAÇÃO E CONTROLE DE INCLUSÕES DA ABM. Volta Redonda, 1997. Rio de Janeiro: ABM, 1997b.

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

SESHADRI, V.; SILVA, C.A.; SILVA, I.A.; LEÃO, V.A.; MOREIRA, D. B.; KIRMSE, O. J. Pretreatment of pig iron with particular reference to desulfurization with flux injection in

ladle torpedo car and in Kambara reactor. **Proceedings of International Conference on advances in metallurgical processes and Materials**. Dnipropetrovsk, Ukraine, 2006, v.1, p. 237-260.

SILVA, C. L. **Modelagem Física da dessulfuração de ferro gusa em Panela com Lança Submersa Rotativa**. 2023. 53f. Monografia de Graduação. Engenharia Metalúrgica. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2023.

SILVA, I. A. **Modelamento Matemático e Simulação do Pré-Tratamento do Gusa Por Injeção de Fluxantes**. 1999. 236f. Tese. Doutorado em Engenharia Metalúrgica – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 1999.

SILVA, M. A. Avaliação da utilização de agentes dessulfurantes à base de carbureto de cálcio contendo sodalita em substituição à fluorita em carro torpedo. 2012. 90f. Dissertação. Mestrado em Metalurgia Extrativa – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2012.

SILVA, S. N.; VERNILLI, F.; JUSTUS, S. M.; LONGO, E.; SAITO, E.; NASCIMENTO, V. F.; Prolongamento da Campanha do Revestimento Refratário dos Carros Torpedo da CSN. 51° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, São Paulo, 2007. Salvador: CBC, 2007.

TASSOT, Dr. P.; NAMBA, H.; WANG, J. Desulfurization of pig iron with lance or through Kanbara refining. A survey.SeaisiQuarterlyJournal. v.43, n.2., 2014. *apud* SANTOS, R. P. M. S. Desenvolvimento do modelo de previsão de enxofre na dessulfuração de gusa em carro torpedo. 2016.

TORRES, F. M. **Modelamento físico e matemático dos efeitos da injeção auxiliar de gás em um reator Kanbara**. 2017. 65f. Dissertação. Mestrado em Engenharia de Materiais – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2017.

TRIPATHI, P., KUMAR, D. S., SAH, R.; SEKHAR, V. R. An improved lance design for hot metal desulphurization. Ironmaking and Steelmaking - Institute of Materials, Minerals and Mining, 2016.

VIANA, J. F.; COSTA, S. L. S; PRENAZZI, A.; Lee, D.; Hot Metal Desulfurization by CaO-Mg Co-Injection in Usiminas Steel Shop 02, Steelmaking Conference Proceedings, Iron And Steel Society, Chicago, Illinois,1999, Vol 82, pg 21-24. *apud* KIRMSE, O. J. Estudo do Comportamento Metalúrgico do "Reator Kambara" através de Modelagem Física. 2006.

VIANA, J. F.; FILHO, J. E. F. C.; NASCIMENTO, A.J. Dessulfuração de Gusa Líquido Utilizando Agente Dessulfurante à Base de Carbureto de Cálcio e Magnésio Metálico. 45° SEMINÁRIO DE ACIARIA – INTERNACIONAL ABM, Porto Alegre, 2014. São Paulo: ABM, 2014.

VISURI, V.; VUOLIO, T.; HAAS, T.; FABRITIUS, T. A Review of Modeling Hot Metal **Desulfurization**. Steel Research International, 2020.

WANG, X.; ZHENG, S.; ZHU, M. Optimization of the Structure and Injection Position of Top Submerged Lance in Hot Metal Ladle. **ISIJ International**, v. 61, n. 3, p. 792–801, 2020.

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

WU, R.; HU, Q.; LI, M.; CAI, S.; CHEN J. Evaluation of the forming limit of incremental sheet forming based on ductile damage. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 287, p. 116497, 2021.

YIN, R. **Metallurgical Process Engineering**. Beijing: Metallurgical Industry Press. p.222. 2011 *apud* TORRES, F. M. **Modelamento físico e matemático dos efeitos da injeção auxiliar de gás em um reator Kanbara**. 2017.