

Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP Escola de Minas Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais Campus Morro do Cruzeiro Ouro Preto – Minas Gerais – Brasil



# "MODELAGEM FÍSICA DA DESSULFURAÇÃO DE FERRO GUSA EM PANELA COM LANÇA SUBMERSA ROTATIVA"

Cecília Laia da Silva

Ouro Preto, janeiro de 2023

Cecília Laia da Silva

## "MODELAGEM FÍSICA DA DESSULFURAÇÃO DE FERRO GUSA EM PANELA COM LANÇA SUBMERSA ROTATIVA"

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. Dr. Johne Jesus Mol Peixoto** 

Ouro Preto, janeiro de 2023



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



## FOLHA DE APROVAÇÃO

Cecília Laia da Silva

## "Modelagem Física da Dessulfuração de Gusa em Panela com Lança Submersa Rotativa"

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 15 de março de 2023

Membros da banca

DSc. - Johne Jesus Mol Peixoto - Orientador(a) (Universidade Federal de Ouro Preto) DSc. - Cláudio Batista Vieira - (Universidade Federal de Ouro Preto) MSc. José Dimas de Arruda (Doutorando 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 30/03/2023



Documento assinado eletronicamente por **Johne Jesus Mol Peixoto**, **PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 30/03/2023, às 09:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art.  $6^{\circ}$ , § 1º, do <u>Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015</u>.



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 **0500927** e o código CRC **12E76313**.

Referência: Caso responda este documento, indicar expressamente o Processo nº 23109.004056/2023-25

SEI nº 0500927

#### **RESUMO**

O aumento da demanda por aços de melhor qualidade tem exigido das empresas do setor constante preocupação com a otimização dos processos de dessulfuração, visto que o enxofre é um elemento prejudicial para a qualidade superficial e propriedades mecânicas desses materiais. Esse processo é mais eficiente quando realizado na etapa de pré-tratamento de gusa com a utilização de panelas de transferência por razões termodinâmicas e econômicas. Sabe-se que, para se obter a eficiência máxima do processo, é preciso conhecer a condição ótima que produzirá a melhor agitação do banho metálico. Nesse sentido, um modelo físico de escala 1:7 de panela de transferência com lança rotativa de injeção pneumática foi utilizado para avaliar os efeitos de profundidade, posição radial e rotação da lança e vazão de gás na condição de homogeneização do banho. O modelo físico consiste em um tronco cônico de acrílico provido de três condutivímetros com lança rotativa de PVC com dois furos de saída opostos. O comportamento do ferro-gusa foi simulado utilizando água e ar comprimido representou o gás inerte. O tempo necessário para a homogeneização completa do banho foi medido por condutimetria e a velocidade das reações foi avaliada pelos resultados dos testes de transferência de massa. Óleo com corante foi injetado pela lança para simular o comportamento do pó dessulfurante e as imagens capturadas nos testes permitiram comparar o fluxo do sistema em diferentes situações. Os resultados obtidos não demonstraram diferença significativa causada pelas rotações de lança, profundidades ou posições radiais testadas. Contudo, a vazão de gás inerte se mostrou inversamente proporcional ao tempo de misturamento e à taxa de transferência de massa em todas as comparações realizadas.

Palavras chave: Pré-tratamento de gusa. Dessulfuração em panela. Lança rotativa.

#### ABSTRACT

The increasing demand for high quality steel has made the metallurgical industry to constantly improve desulphurization methods as sulfur is known for decreasing superficial quality and mechanical properties of steels. Sulfur removal is more efficient in hot metal pre-treatment as compared to steel treatment due to thermodynamic and economic reasons. For maximum efficiency, the condition that can produce better stirring has to be defined. A physical model in scale 1:7 of a desulphurization ladle with rotative pneumatic lance gas injection was used to evaluate the effects caused by lance depth, lance radial position, lance rotation and carrier gas flow rate in bath homogenization conditions. The physical model consists in an acrylic recipient with three condutimetry probes and a rotative PVC lance with two opposite gas exits. Hot metal behavior was simulated by water and air represented carrier gas. The time required for complete homogenization was estimated by condutimetry technique and the velocity of chemical reactions was evaluated by mass transfer tests. The results have not demonstrated significant difference caused by lance rotation, depth or radial position in tested conditions. However, gas flow rate has shown to be inversely proportional to stirring time and mass transfer rate in all compared conditions.

Key-words: hot metal pre-treatment. Ladle desulphurization. Rotative lance.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1. Efeito do teor de enxofre na resiliência transversal (SILVA, 1976)5
Figura 3. 2. Efeito do teor de enxofre na resistência ao impacto (ORTON, 1974)6
Figura 3. 3. Efeito do teor de enxofre na ocorrência de trincas longitudinais em placa
(NKK,1999)
Figura 3. 4. Coeficiente de partição do enxofre em função da atividade de oxigênio (NKK,
1999)
Figura 3. 5. Quantidade recomendada de adição de magnésio em função do teor inicial de
enxofre no ferro-gusa (MAZUMDAR, 2015)
Figura 3. 6. Metodologias utilizadas para a dessulfuração de ferro-gusa em panela de
transferência: (a) Carbocal; (b) Panela com lança de injeção pneumática; (c) Panela com plug
gasoso e (d) Reator Kambara. (KIRMSE, 2006)11
Figura 3. 7. Configurações de lanças fixas estudadas (THIPATHI et al., 2016)15
Figura 3. 8. Fluxo de velocidades na seção transversal do meio da panela para cada tipo de lança
(THIPATHI et al., 2016)
Figura 3. 9. Distribuição de velocidades com diferentes posições radiais da lança submersa: (a)
0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3 (WANG et al., 2020)
Figura 3. 10. Curvas de dispersão para três condutivímetros (KIRMSE, 2006)
Figura 4. 1. Fluxograma que resume as principais variáveis, técnicas, e resultados esperados
deste projeto de pesquisa
Figura 4. 2. Dimensões da panela utilizada no modelo físico
Figura 4. 3. Lança de injeção do modelo físico22
Figura 4. 4. Esquema da montagem para os testes de tempo de homogeneização23
Figura 4. 5. Ilustração representativa do sistema óleo-água, com interface em equilíbrio local.
Figura 4. 6 Ilustração representativa do sistema óleo-água
Figura 5. 1. Resultados dos testes realizados com lança sem rotação: (a) centralizada e à
profundidade L1; (b) a R/2 da parede e à profundidade L1 e (c) centralizada e à profundidade
L2
Figura 5. 2. Resultados dos testes realizados com lança centralizada e com velocidade de 10rpm:
(a) à profundidade L1 e (b) à profundidade L2
Figura 5. 3. Resultados dos testes realizados com lança com velocidade de 20rpm e à
profundidade L1: (a) centralizada e (b) à R/2 da parede

Figura 5. 4. Resultados dos testes realizados com lança com velocidade de 30rpm e à
profundidade L1: (a) centralizada e (b) à R/2 da parede
Figura 5. 5. Resultados dos testes realizados com lança centralizada, com 30rpm e à
profundidade L1
Figura 5. 6. Aporte de energia calculado para a condição com lança sem rotação: (a) centralizada
e à profundidade L1; (b) a $R/2$ da parede e à profundidade L1 e (c) centralizada e à profundidade
L2
Figura 5. 7. Aporte de energia calculado para a condição com lança centralizada e com
velocidade de 10rpm: (a) à profundidade L1 e (b) à profundidade L2
Figura 5. 8. Aporte de energia calculado para a condição com lança com velocidade de 20rpm
e à profundidade L1: (a) centralizada e (b) à R/2 da parede
Figura 5. 9. Aporte de energia calculado para a condição com lança com velocidade de 30rpm
e à profundidade L1: (a) centralizada e (b) à R/2 da parede
Figura 5. 10. Tempo de mistura em função do aporte de energia para a lança com rotação de
10rpm e à profundidade L140
Figura 5. 11. Tempo de mistura em função do aporte de energia para a lança com rotação de
20rpm e à profundidade L140
Figura 5. 12. Tempo de mistura em função do aporte de energia para a lança com rotação de
30rpm e à profundidade L140
Figura 5. 13. Tempo de mistura em função do aporte de energia para a lança centralizada e à
profundidade L1
Figura 5. 14. Tempo de mistura em função do aporte de energia para a lança à R/2 da parede e
à profundidade L142
Figura 5. 15. Tempo de mistura em função do aporte de energia para a lança centralizada e à
profundidade L2
Figura 5. 16. Tempo de mistura em função do aporte de energia para a lança centralizada e sem
rotação
Figura 5. 17. Tempo de mistura em função do aporte de energia para a lança centralizada e com
10rpm
Figura 5. 18. Taxa de transferência de massa para quatro ensaios realizados nas mesmas
condições: sem rotação, à profundidade L1, e vazão de gás de 101/min46
Figura 5. 19. Taxa de transferência de massa para quatro ensaios realizados nas mesmas
condições, com 10rpm e à profundidade L1, e vazão de gás de 10L/min

Figura 5. 20. Taxa de transferência de massa para quatro ensaios realizados nas mesmas
condições, com lança à R/2 da parede, com 10rpm e à profundidade L1, e vazão de gás de
10L/min
Figura 5. 21. Influência da rotação no coeficiente de transferência de massa para a lança
centralizada e à profundidade L1, e vazão de gás de 10L/min48
Figura 5. 22. Influência da excentricidade no coeficiente de transferência de massa para a lança
com 10rpm e à profundidade L1, e vazão de gás de 10L/min48
Figura 5. 23. Imagens do ensaio realizado com lança centralizada, sem rotação e à profundidade
L1 em (a) 30s, (b) 40s, (c) 50s e (d) 60s49
Figura 5. 24. Imagens do ensaio realizado com lança centralizada, som 10rpm e à profundidade
L1 em (a) 30s, (b) 40s, (c) 50s e (d) 60s
Figura 5. 25. Imagens do ensaio realizado com lança à R/2 da parede, com 10rpm e à
profundidade L1 em (a) 30s, (b) 40s, (c) 50s e (d) 60s50
Figura 5. 26. Imagens do ensaio à 60s realizado com lança (a) centralizada e sem rotação, (b)
centralizada e com 10rpm e (c) à R/2 da parede e com 10rpm50

## LISTA DE SIGLAS

- PVC Policloreto de Vinila
- PIV Particle Image Velocimetry
- KR Kambara Reactor
- EBS Extra Baixo Enxofre
- UBS Ultra Baixo Enxofre
- CFD Computational Fluid Dynamics

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Dessulfuração de Gusa	4
3.1.1 Características de Materiais Dessulfurantes	8
3.2 Dessulfuração de Gusa em Panela	10
3.2.1 Principais Características do Processo	12
3.2.2 Influência da Morfologia da Lança na Dessulfuração	14
3.3 Modelagem Física	17
3.3.1 Análise por Condutimetria	
4 MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 Materiais	20
4.2 Procedimento Experimental	20
4.2.1 Montagem do modelo físico	21
4.2.2 Determinação do tempo de homogeneização	22
4.2.3 Transferência de Massa	27
4.2.4. Caracterização do Fluxo por Filmagens	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
5.1 Análise de Tempo de Mistura	32
5.1.1 Influência da vazão de gás sobre o tempo de mistura	
5.1.2 Influência da excentricidade da lança sobre o tempo de mistura	35
5.1.3 Influência da velocidade de rotação da lança sobre o tempo de mistura	41
5.1.4 Influência da profundidade da lança sobre o tempo de mistura	43
5.2 Transferência de Massa	45

5.3. Caracterização do Fluxo por Filmagens	49
6 CONCLUSÃO	52

## 1 INTRODUÇÃO

O constante aumento da demanda por aços de melhor qualidade e a necessidade de utilização de minérios cada vez mais pobres (e mais contaminados) tem exigido um controle cada vez mais restrito dos processos de fabricação. Sabe-se que a qualidade do produto final depende, dentre outros fatores, do controle dos teores de elementos químicos indesejáveis. Dentre esses elementos, está o enxofre, inserido no processo de produção pelas matérias primas utilizadas na redução (principalmente coque metalúrgico). Nesse sentido, a fim de atender às exigências do mercado e obter produtos cada vez mais competitivos, pesquisas focadas no aumento da eficiência dos processos de dessulfuração têm sido amplamente realizadas nos âmbitos acadêmico e industrial.

O enxofre tem tendência a formar sulfetos FeS e MnS na matriz ferrosa, que prejudicam as propriedades mecânicas e a qualidade superficial do produto final. Segundo Silva (2002), a presença dessas inclusões diminui a tenacidade, a conformabilidade, a resistência mecânica, a soldabilidade, a resistência à corrosão, a ductilidade e a resistência à fragilização por trincas a frio. Além disso, há ocorrências de que o enxofre também prejudica a qualidade superficial de materiais laminados.

Dessa maneira, é evidente a necessidade de controle e redução desses teores à níveis mínimos durante o processo produtivo. Segundo Biswas (1981), alguns fatores operacionais dos altosfornos, como as propriedades da escória, influenciam diretamente no teor de enxofre no ferrogusa. Contudo, mesmo com o monitoramento rigoroso desses parâmetros, o material sai dos reatores de redução com percentuais de S ainda muito elevados, longes do valor desejável.

Para sanar esse problema, são realizadas etapas de tratamento focadas somente na dessulfuração. Essas etapas podem ocorrer durante o refino secundário ou no chamado prétratamento de ferro-gusa, que ocorre entre a redução e o refino primário. Dentre essas opções, foi provado que as tecnologias de dessulfuração de gusa apresentam maior eficiência na retirada de S, além de possuir vantagens econômicas (WENJUN, 2017).

Do ponto de vista termodinâmico, sabe-se que a taxa de dessulfuração é inversamente proporcional à atividade de oxigênio no banho e, por esse motivo, a retirada de S no aço é prejudicada. Como consequência, a dessulfuração no refino secundário exige maior aporte de matérias primas para produzir os mesmos resultados obtidos no pré-tratamento de gusa, aumentando os custos de produção.

No pré-tratamento, a retirada de S pode ocorrer no próprio carro torpedo que transporta o ferrogusa para o processo de refino ou em panelas de transferência. Contudo, quando realizado no carro torpedo, o controle dos parâmetros do processo é prejudicado. A agitação do banho, por exemplo, se mostra ineficiente para promover uma boa homogeneização do ferro-gusa e, como a taxa de dessulfuração é regida pelo transporte de massa, a utilização dos carros-torpedo é pouco eficiente quando comparada com panelas de transferência. Segundo Visuri *et al.* (2020), além de uma melhor agitação, as panelas também oferecem vantagens como o maior tempo de residência de bolhas de gás inerte, a maior facilidade de remoção da escória após a finalização do processo, o maior tamanho relativo da pluma e a menor quantidade de zonas mortas dentro do reator.

Existem quatro principais formas de realizar a dessulfuração em panelas de transferência: carbocal, dessulfuração por injeção pneumática, dessulfuração por plugues gasosos e Reator Kambara (KR). Neste trabalho, será estudado o processo por injeção pneumática, no qual uma lança refratária imergida no banho metálico é utilizada para injetar gás inerte e agentes dessulfurantes. Esses agentes consistem em compostos químicos em pó capazes de retirar o enxofre do banho, pois reagem com o S formando sulfetos estáveis que, posteriormente, são absorvidos pela escória. O gás inerte, por sua vez, é utilizado como gás de arraste, transportando as partículas de pó até sua injeção no banho.

A agitação do banho metálico é um parâmetro importante para maximizar a eficiência do processo, sendo que a morfologia e posição da lança de injeção são variáveis que influenciam diretamente na taxa de dessulfuração. Tripathi *et al.* (2016) provaram que o fluxo de velocidades na panela depende da posição dos furos de saída de lanças fixas. Wang *et al.* (2020), por sua vez, estudaram os efeitos de profundidade de imersão e posição radial na agitação do banho. Costa, Alves e Siqueira (2007) e Oliveira *et al.* (2013) provaram que a utilização de lanças rotativas em substituição às fixas produz ótimos resultados de otimização do processo e, consequentemente, reduz os custos de operação.

Contudo, pouco se sabe sobre a influência da posição desse tipo de lança no processo de dessulfuração. Nesse sentido, este trabalho visa avaliar os efeitos da profundidade e posição radial de uma lança rotativa em um modelo físico de panela de dessulfuração por injeção pneumática. Foram analisadas as influências desses parâmetros sobre o tempo necessário para a homogeneização completa do banho metálico, a taxa de transferência de massa e a distribuição de dessulfurante no sistema.

## **2 OBJETIVOS**

## 2.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito de parâmetros geométricos e operacionais sobre a dessulfuração de ferro-gusa em panela com injeção de dessulfurante por uma lança submersa rotativa através de modelagem física.

## 2.2 Objetivos Específicos

• Realizar a montagem do modelo físico da panela em escala 1:7 com uma lança submersa para simular a injeção de material dessulfurante;

• Realizar ensaios de condutimetria para avaliar as influências sobre o tempo de homogeneização do banho por diferentes condições de:

- Vazão de gás de injeção
- Posição radial da lança
- Velocidade de rotação da lança
- Profundidade de imersão da lança

• Analisar o efeito da posição radial e da rotação da lança sobre a queda de concentração de traçador por meio de ensaios de transferência de massa;

• Avaliar a dispersão de partículas de óleo, representando o agente dessulfurante, por meio de filmagens.

## **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### 3.1 Dessulfuração de Gusa

O enxofre é um não-metal da família dos calcogênios, de massa molar igual a 36,066 g/mol e representa cerca de 3% da massa terrestre. Esse elemento químico é disponibilizado na natureza por meio do desgaste das rochas, pela atmosfera e pela transformação de biomassa (FONSECA e BACIC, 2017).

Na natureza, o enxofre pode ocorrer em sua forma elementar (S), encontrado em depósitos de origem vulcânica, bacias de evaporitos e domos salinos. Além disso, também pode ser encontrado na forma de compostos, sendo os mais comuns os sulfatos ( $SO_4^{-2}$ ) e sulfetos ( $S^{-2}$ ). Gipsita e barita são exemplos de minerais que possuem sulfetos e calcopirita, pirrotita, esfalerita, arsenopirita e pirita contém sulfatos. Vale lembrar que a pirita ocorre ainda associada ao gás natural e ao carvão mineral (FONSECA e BACIC, 2017).

Como a fabricação de aço envolve a utilização de alguns desses minerais no processo de produção, é evidente que a presença do enxofre no aço é inerente ao processo. Nos aços, a ocorrência desse elemento vem da utilização de minérios que contém certa concentração de pirita (FeS2), pirrotita (FeS) e sulfeto de manganês (MnS) e de carvões mineral e vegetal. Segundo Mazumdar (2015), a principal fonte de enxofre no aço é o coque, que corresponde à fonte de cerca de 90% do enxofre total presente no ferro-gusa.

Contudo, registros de meados do século XVI já relatavam que o enxofre é o elemento químico mais prejudicial aos aços (FRUEHAN, 1998). Desde os primórdios, o controle e a retirada desse elemento são essenciais para a garantia da qualidade dos produtos finais. Com o passar dos anos, o constante aumento na exigência do mercado, associado à necessidade de utilização de minérios cada vez mais pobres (e mais contaminados), exige que as empresas do setor minero-metalúrgico constantemente se preocupem com o desenvolvimento e implementação de tecnologias, cada vez mais eficientes, de retirada desse elemento durante o processo produtivo.

Atualmente, para a maioria dos aços, o teor de enxofre desejável é de, no máximo, 0,005%S. Em alguns casos, esse percentual é ainda menor, como é o caso de aços EBS e UBS (Extra e Ultra Baixo Enxofre). Segundo Costa (2012), os aços Ultra Baixo Enxofre são amplamente utilizados para aplicações que exigem elevada resistência ao impacto, resistência à corrosão e à formação de trincas a frio, como é o caso de tubos de transporte de petróleo e produtos para construção de plataformas marítimas. Nesse sentido, ocorre que, para aplicações mais restritas, em que se necessita de materiais com propriedades mais exigentes, a presença do enxofre é ainda mais controlada. Segundo Sá (2015), essa relação vem do fato de que o enxofre tende a formar sulfetos FeS e MnS na forma de inclusões na matriz ferrosa. Essas inclusões, de baixo ponto de fusão, se fundem quando o aço é trabalhado a altas temperaturas, gerando descontinuidades na matriz e causando fragilidade. Em aços conformados a quente, por exemplo, as inclusões de sulfetos tendem a seguir a direção de laminação, gerando anisotropia na peça metálica. Assim, quanto maior o teor de enxofre, pior é o comportamento do material em relação à ductilidade, tenacidade e resistência mecânica (NASCIMENTO, 2015).

As Figuras 3.1 e 3.2, de Silva (1976) e Orton (1974) respectivamente, ilustram essa relação entre teor de enxofre e comportamento mecânico. Na Figura 3.1, aparecem os resultados obtidos pelo autor através da medição da resistência mecânica no sentido transversal de uma peça laminada à quente. Através da curva, é possível estabelecer uma relação inversamente proporcional entre o percentual de enxofre presente no aço e sua resistência transversal. Já na Figura 3.2, os resultados experimentais demonstraram que a presença do enxofre diminui exponencialmente a resistência ao impacto Charpy.



Figura 3. 1. Efeito do teor de enxofre na resiliência transversal (SILVA, 1976).



Figura 3. 2. Efeito do teor de enxofre na resistência ao impacto (ORTON, 1974).

Além do detrimento das propriedades mecânicas, a presença do enxofre também influencia diretamente na qualidade superficial do produto laminado. NKK (1999) avaliou a relação entre o teor desse elemento e a ocorrência de trincas longitudinais. Os resultados obtidos se encontram na Figura 3.3 e demonstram claramente como elevados teores de enxofre prejudicam drasticamente a qualidade do material.



Figura 3. 3. Efeito do teor de enxofre na ocorrência de trincas longitudinais em placa (NKK,1999).

Além da influência da qualidade das matérias-primas utilizadas no processo de produção, evidências comprovam que fatores operacionais da redução também influenciam diretamente nos teores de enxofre do ferro-gusa. Segundo Biswas (1981), as propriedades da escória são determinantes para controlar a presença de S no banho metálico. Nesse sentido, é desejável que possuam alta basicidade, sejam pobres em FeO e possuam alta fluidez (causada pela presença de MgO e MnO).

Entretanto, vale ressaltar que somente o processo de redução não é capaz de retirar todo o enxofre necessário do banho e, por isso, precisam ser adicionadas outras etapas no processo de produção focadas somente na diminuição da concentração de S. Esse processo ocorre, geralmente, em uma etapa chamada de "Pré-Tratamento de Gusa", que contempla, também, a dessiliciação (retirada de Si) e a desfosforação (retirada de P). No Brasil, geralmente o pré-tratamento consiste somente na dessulfuração, pois os minérios nacionais são pobres em fósforo. O processo é realizado entre as etapas de redução e refino primário.

Do ponto de vista termodinâmico, a retirada do enxofre no ferro-gusa é vantajosa em relação à dessulfuração de aço. Esse fato é ilustrado pela Figura 3.4, de NKK (1999), que compara a atividade do oxigênio em três possíveis situações de dessulfuração. Nela, é possível perceber que quanto mais tarde ocorrer a retirada de S no processo produtivo, maior a atividade do oxigênio e, consequentemente, menor a capacidade redutora do banho, diminuindo, assim, a taxa de dessulfuração. Além de atmosfera redutora, o ambiente favorável para dessulfuração deve conter escória básica e com temperaturas elevadas.



Figura 3. 4. Coeficiente de partição do enxofre em função da atividade de oxigênio (NKK, 1999).

Economicamente, a realização da dessulfuração nessa etapa também se justifica. Como a retirada do enxofre é facilitada em ambientes com menor concentração de oxigênio, a retirada de S no aço ou no convertedor exigiria a utilização de maior quantidade de materiais dessulfurantes, aumentando os custos de operação.

Existem duas possibilidades para a realização do pré-tratamento de gusa: no carro torpedo ou na panela. Quando realizado no carro torpedo, o ferro-gusa proveniente do alto-forno é colocado no reator e transportado até a estação de tratamento. Lá, os agentes dessulfurantes são adicionados ao banho e uma lança é utilizada para agitação. Entretanto, segundo Kirmse (2006), devido à morfologia do carro torpedo, essa operação não possui boa eficiência. A dificuldade de homogeneização do banho faz com que existam zonas de baixa mobilidade, gerando pouca participação da escória de topo no processo e dificultando a dessulfuração.

A realização da dessulfuração do gusa em panela surge como uma alternativa para essas limitações. Nesse caso, o ferro-gusa também é colocado no carro torpedo e dele é transferido para a panela, onde ocorre a dessulfuração. O processo também envolve a adição de agentes dessulfurantes e agitação do banho, que podem ocorrer de diversas formas e os detalhes do processo foram discutidos em seções posteriores.

## 3.1.1 Características de Materiais Dessulfurantes

A diminuição da concentração de enxofre no ferro-gusa ocorre através da adição de agentes dessulfurantes. Estes correspondem a reagentes em pó (boa superfície de contato) que, quando adicionados ao banho, tendem a formar sulfetos ou oxissulfetos estáveis que poderão ser retirados através de uma escória básica, redutora e fluida, capaz de reduzir o coeficiente de atividade dos íons de enxofre, diminuindo a possibilidade de reversão do elemento para o banho metálico (SÁ, 2015). A utilização desses reagentes se dá em conjunto com a injeção de gás inerte, que arrasta as partículas de pó, produzindo turbulência e contribuindo para que as reações sólido-líquido ocorram.

Atualmente, na indústria metalúrgica, são utilizados três principais agentes dessulfurantes: cal (CaO), magnésio (Mg) e carbureto de cálcio (CaC<sub>2</sub>). Cada um deles pode ser utilizado sozinho ou em combinação com os demais.

A cal é o agente dessulfurante mais utilizado para essa aplicação em função do baixo custo e alta disponibilidade. Contudo, vale ressaltar que o cálcio é o elemento químico com maior afinidade com o oxigênio e possui maior tendência de interação com este do que com o enxofre.

Dessa maneira, é importante que a atividade do oxigênio seja mínima no reator de maneira a favorecer a formação de sulfetos, em detrimento da formação de óxidos (SILVA, 2012). As reações químicas que regem a interação da cal com o ferro-gusa são as Equações 3.1 e 3.2, a seguir:

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

$$(3.1)$$

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

O magnésio utilizado na indústria como dessulfurante não é totalmente puro, pois, na presença de água, esse elemento forma MgO e libera gás hidrogênio altamente inflamável. Geralmente, o produto comercializado é o magnésio coberto por uma camada de óxido protetora ou misturado com certa quantidade de cal (5 a 10%). As reações de dessulfuração pelo magnésio são representadas pelas Equações 3.3 e 3.4:

$$Mg_{(s)} + S \to MgS_{(s)}$$
(3.3)

$$Mg_{(s)} + CaO + S \rightarrow CaS_{(s)} + MgO_{(s)}$$
(3.4)

O carbureto de cálcio é um reagente de custo relativamente baixo e também muito utilizado na indústria. Quando adicionado ao banho, o CaC<sub>2</sub> pode reagir com o enxofre, causando a dessulfuração, ou ainda reagir com o oxigênio, formando CaO que também servirá como agente dessulfurante. Portanto, as reações químicas são representadas pelas Equações 3.5 e 3.6:

$$CaC_{2(s)} + S \rightarrow CaS_{(s)} + 2C$$
(3.5)

$$CaC_{2(s)} + 0 \to CaO_{(s)} + 2C$$
 (3.6)

Contudo, a utilização de misturas dessulfurantes costuma ser mais vantajosa economicamente e termodinamicamente comparada à utilização de um único reagente. Segundo Silva (1999), a utilização de misturas CaO-Mg tem grande eficiência na dessulfuração. A utilização do magnésio contribui para o controle do potencial de oxigênio no banho, favorecendo a retirada de S. Além disso, também provoca o aumento na taxa de agitação e no número de bolhas na região da pluma, melhorando o transporte de massa e, consequentemente, a velocidade das reações. O CaO, por sua vez, age diminuindo a agressividade do magnésio, propiciando maior uniformidade na agitação.

A utilização de carbureto de cálcio também possui suas vantagens, principalmente em relação ao custo de produção. Mesmo o CaC<sub>2</sub> possuindo custo elevado em relação ao CaO, evidências comprovam que a utilização desse reagente diminui a quantidade de Mg necessária, diminuindo o custo final da dessulfuração. Viana *et al.* (2014) estudaram a influência da substituição do cal pelo CaC<sub>2</sub> na mistura com magnésio metálico. Segundo os autores, a utilização do carbureto provocou a redução de 23% do custo da dessulfuração devido à diminuição no consumo de Mg, material de alto custo.

A Figura 3.5, de Mazumdar (2015), comprova esse fato. Nela, são apresentadas faixas de boa eficiência para a utilização de misturas dessulfurantes. O autor mostra que, para uma determinada quantidade inicial de enxofre no banho, existe uma quantidade ideal de adição de Mg baseada na composição da mistura utilizada. Observa-se que, em comparação com a mistura à base de CaC<sub>2</sub>, a mistura de CaO exige que mais magnésio seja adicionado.



Figura 3. 5. Quantidade recomendada de adição de magnésio em função do teor inicial de enxofre no ferro-gusa (MAZUMDAR, 2015).

#### 3.2 Dessulfuração de Gusa em Panela

A dessulfuração de ferro-gusa em panela é amplamente utilizada em todo o mundo. Apesar das perdas térmicas nesse tipo de reator serem maiores do que as observadas nos carros torpedo, o maior controle da agitação e dos demais parâmetros operacionais conferem maior eficiência ao

processo. Segundo Visuri *et al.* (2020), algumas vantagens da realização da dessulfuração em panela em substituição ao carro torpedo envolvem o maior tempo de residência de bolhas de gás inerte, a maior facilidade de remoção da escória após a finalização do processo, maior eficiência da agitação (maior tamanho relativo da pluma), e a menor quantidade de zonas mortas dentro do reator.

Existem quatro principais metodologias de utilização de panelas de transferência para a dessulfuração, ilustradas na Figura 3.6, de Kirmse (2006).



Figura 3. 6. Metodologias utilizadas para a dessulfuração de ferro-gusa em panela de transferência: (a) Carbocal; (b) Panela com lança de injeção pneumática; (c) Panela com plug gasoso e (d) Reator Kambara. (KIRMSE, 2006).

A primeira delas é o chamado "carbocal", da Figura 3.6(a). Nesse processo, os agentes dessulfurantes carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e calcário são adicionados no fundo da panela de transferência e o conteúdo do carro torpedo é despejado por cima. A própria turbulência causada pelo despejo do gusa líquido provoca a agitação do banho. Além disso, a reação química entre Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e o banho metálico gera grande quantidade de gases CO<sub>2</sub> e CO, sendo o segundo altamente poluente. Por esse motivo, apesar da simplicidade do processo e do baixo custo, seu

uso é limitado e a utilização do carbonato de sódio tem sido gradativamente extinta nos processos de dessulfuração.

O processo ilustrado pela Figura 3.6(b) consiste na dessulfuração em panela por injeção pneumática. Nele, uma lança refratária é imersa no banho metálico e, por ela, são injetados gás inerte e pós dessulfurantes. Nesse caso, o gás inerte (geralmente nitrogênio) atua como gás de arraste, provocando a agitação do banho e transportando as partículas de dessulfurante.

Há, também, a possibilidade de, ao invés de utilizar uma lança de injeção, injetar o gás inerte e o material dessulfurante por meio de plugues laterais ou no fundo da panela. Esse processo é ilustrado na Figura 3.6(c).

Outra possibilidade é a utilização do Reator Kambara – KR, Figura 3.6(d), no qual a agitação do banho é feita de forma mecânica. Uma pá refratária rotativa, chamada de *impeller*, é inserida no banho metálico e pó dessulfurante é adicionado pelo topo durante a agitação.

#### 3.2.1 Principais Características do Processo

O tipo de reator, a composição da mistura dessulfurante e os demais parâmetros do processo variam muito na indústria. No geral, a metodologia utilizada na dessulfuração é definida pela composição inicial do ferro-gusa, pela rota de processamento do aço e configuração da planta e pela qualidade desejada no produto final. Contudo, a termodinâmica básica do processo sempre será a mesma.

Como as reações escória-metal são essencialmente interações iônicas, o processo de migração do enxofre do banho de gusa para a escória se dá através da reação expressa pela Equação 3.7:

$$[S] + (0^{2-}) \to (S^{2-}) + [0]$$
(3.7)

Existem alguns parâmetros que influenciam diretamente na eficiência do processo, tais como as composições do ferro-gusa e da escória, espessura da camada de escória, intensidade e homogeneidade da agitação, nível de interação metal-escória de topo, temperatura do banho metálico, basicidade óptica e viscosidade da escória, etc.

Segundo Kirmse (2006) e Mazumdar (2015), as condições termodinâmicas necessárias podem ser resumidas em:

i) Ferro-gusa

Primeiramente, a quantidade de ferro-gusa a ser dessulfurada influenciará na determinação de todos os parâmetros do processo. Além disso, sua composição deve ser tal que a atividade do oxigênio seja mínima e do enxofre máxima, tornando o ambiente redutor e favorecendo a reação desejada. Além disso, a viscosidade do banho influenciará no transporte de massa do sistema, que é determinante para a cinética das reações químicas. Como mencionado anteriormente, a composição inicial também será importante para determinar o tipo e a quantidade dos agentes dessulfurantes utilizados. A temperatura do banho influencia de maneira que determina a viscosidade e, também, favorece as reações de dessulfuração que são, em sua maioria, endotérmicas.

#### ii) Escória

A capacidade de dessulfuração da escória depende de sua composição química e da temperatura. É desejável que a escória seja básica, com baixo potencial de oxigênio e fluida (na temperatura do processo). Além disso, o coeficiente de atividade do enxofre precisa ser baixo de maneira a possibilitar boa capacidade de absorção de sulfetos. Como a escória do processo de dessulfuração precisa ser retirada para que o ferro-gusa siga para as etapas posteriores de tratamento, escórias muito espessas acarretariam em maiores perdas térmicas durante esse processo, diminuindo a produtividade do refino.

#### iii) Condições do banho

Sabe-se que a dessulfuração, assim como todas as reações químicas que ocorrem no prétratamento do gusa, é totalmente dependente do transporte de massa. Assim, as condições do banho durante o processo são fatores determinantes para assegurar sua efetividade máxima. A agitação deve promover boa homogeneização do banho e, assim, favorecer a interação entre os reagentes da dessulfuração em todo o seu volume. A taxa de retirada de S também será favorecida pela utilização dos dessulfurantes em pó, de maior superfície de contato, e pela taxa de injeção destes em conjunto com o gás inerte. Como o N<sub>2</sub> é utilizado como gás de arraste das partículas dessulfurantes, é desejável que a taxa de injeção seja tal que se obtenha uma taxa de dessulfuração ótima, capaz de manter as bolhas de gás no banho por tempo suficiente para que a reação ocorra. Além disso, a profundidade e a geometria da lança de injeção determinarão o perfil de fluxo na panela de gusa e, consequentemente, a taxa de dessulfuração.

O pré-tratamento de gusa, além de conferir maior qualidade do produto final através da retirada do enxofre, também é importante para maximizar a eficiência dos processos posteriores da

produção do aço. Nesse sentido, é constatado que, quando a concentração de enxofre no gusa dessulfurado é muito baixa, a adição de cal nos reatores de refino secundário se torna desnecessária. Além disso, quanto menor a quantidade de S carregada no refino menor será o volume de escória adicionado ao banho, melhorando o controle e a produtividade do processo e diminuindo o custo de operação (MAZUMDAR, 2015).

#### 3.2.2 Influência da Morfologia da Lança na Dessulfuração

A eficiência da dessulfuração depende do transporte de massa provocado pela agitação. O fluxo de fluido dentro do reator deve produzir a máxima dispersão das partículas de agente de dessulfurante no banho metálico para favorecer a cinética das reações, diminuindo o tempo necessário de tratamento e o volume de matérias primas a serem utilizadas. Nesse sentido, a escolha da morfologia e a posição da lança de injeção adequada é determinante para se alcançar máxima produtividade no processo.

Tripathi *et al.* (2016) compararam a eficiência de sete diferentes morfologias de lança de dessulfuração em panela através de experimentos de modelagem física e Fluidodinâmica Computacional (CFD). O objetivo do estudo foi verificar qual morfologia de lança produziria os melhores resultados relacionados ao tempo de homogeneização e tempo de residência das bolhas de gás de arraste no banho. As configurações testadas estão na Figura 3.7 e foram (a) com uma única saída vertical, (b) com duas saídas laterais opostas paralelas ao fundo da panela, (c) com duas saídas laterais opostas com 45° de inclinação, (d) com duas saídas laterais opostas com 15° de inclinação, (e) com quatro saídas laterais equidistantes paralelas ao fundo da panela, (f) com duas saídas curvas, opostas e paralelas ao fundo e (g) com duas saídas curvas, opostas e inclinadas.



Figura 3. 7. Configurações de lanças fixas estudadas (THIPATHI et al., 2016).

Os autores compararam o perfil de velocidades na seção transversal no meio da panela (Figura 3.8) e concluíram que a morfologia (f) produziu o perfil mais uniforme de agitação para lanças fixas.



Figura 3. 8. Fluxo de velocidades na seção transversal do meio da panela para cada tipo de lança (THIPATHI et al., 2016).

Wang *et al.* (2020) estudaram os efeitos da profundidade e da posição radial da lança de injeção, bem como a influência da distância radial dos orifícios de uma lança com duas saídas. Foram testadas as distâncias de (a) 180°, (b) 135°, (c) 90° e (d) 45° entre os furos de saída e a lança que produziu melhores resultados de tempo de homogeneização e tempo de residência de bolhas foi

a com 90° entre os furos. Essa condição foi fixada para avaliar o efeito da profundidade, na qual testaram profundidades de 700mm, 720mm, 740mm e 760mm e os mesmos parâmetros foram analisados. Observou-se que, quanto maior a profundidade da lança, mais os efeitos da agitação são observados no fundo da panela e, consequentemente, a velocidade de fluido na parte superior da panela aumenta gradativamente. Segundo os autores, o melhor resultado de tempo de homogeneização foi obtido na profundidade de 740mm. Novamente, a variável foi fixada e testou-se a influência da posição radial da lança. A razão r/R foi utilizada para determinar as posições de teste, onde r é a distância entre a lança e o centro da panela e R é o raio da panela. Foram testadas razões de 0, 0.1, 0.2 e 0.3.

Constatou-se que quanto mais a lança se distanciava do centro da panela, mais uniforme era o fluxo, menor o tempo de tratamento e a quantidade de gás injetado. Entretanto, quanto mais intenso o fluxo próximo às paredes da panela, menor o tempo de vida do refratário. Dessa maneira, os autores recomendaram uma razão de 0.2 para que a eficiência seja máxima. Na Figura 3.9, está a representação do perfil de velocidades para as diferentes posições radiais. Em (c) está a condição ótima encontrada: lança com distância de 90° entre os furos de saída, com profundidade de imersão igual a 740 mm e posição radial com razão de 0.2.



Figura 3. 9. Distribuição de velocidades com diferentes posições radiais da lança submersa: (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3 (WANG et al., 2020).

Além da influência da morfologia e posição da lança de injeção sobre o fluxo de velocidades e, consequentemente, a taxa de dessulfuração, pesquisadores também comprovaram que a substituição de lanças fixas por rotativas otimiza o processo. Costa, Alves e Siqueira (2007) e Oliveira *et al.* (2013) fizeram contribuições significativas acerca do tema.

Costa, Alves e Siqueira (2007) compararam a taxa de dessulfuração do banho utilizando uma lança com dois furos opostos com rotação e com um único furo sem rotação. Os autores realizaram testes iniciais em modelo físico para avaliar a influência da rotação no fluxo de velocidades, nos quais observaram o aumento da eficiência causada pela melhoria da agitação. Posteriormente, os resultados foram validados com a análise de 12 tratamentos de dessulfuração em escala industrial para cada caso (com e sem rotação). Os autores avaliaram os teores iniciais e finais de enxofre, a queda de temperatura do banho, o desgaste de refratário da lança e o nível de projeção de materiais. Os resultados obtidos demonstraram que a lança rotativa provocou aumento de 18% na taxa de dessulfuração, redução de 54,5% das perdas térmicas, redução de 25% do consumo de agentes dessulfurantes e redução do tempo de tratamento em 25%.

Oliveira *et al.* (2013) também comparou resultados obtidos com a substituição da lança fixa pela rotativa em escala industrial. Foram amostradas 965 corridas utilizando a lança fixa e 932 corridas com lança rotativa. A modificação promoveu a redução de 4,1% do consumo de reagentes, 18,2% a menos no tempo de tratamento, redução de 72% do tempo de limpeza das estações e redução de projeção de material metálico durante o tratamento (estimada em 100t de gusa ao mês).

#### 3.3 Modelagem Física

A utilização de modelos físicos para simular os processos metalúrgicos é amplamente utilizada nos meios acadêmico e industrial. Ao longo dos anos, metodologias foram desenvolvidas e aperfeiçoadas para que fosse possível prever os fenômenos físico-químicos que ocorrem na indústria em protótipos de escala laboratorial.

Segundo Marins (2011), para que essa correspondência seja a mais fiel possível não basta que haja similaridade dimensional entre o modelo e o equipamento real. É preciso que haja, também, similaridade mecânica, térmica e química.

Em relação à correspondência mecânica, o protótipo precisa simular as deformações que podem ocorrer no equipamento, além das trajetórias e tempo de deslocamento de partículas. Além disso, deve haver correspondência dinâmica, ou seja, a razão entre as forças que atuam no modelo e no real deve ser a mesma para todas as grandezas. Para sistemas em que seja relevante analisar o fluxo de calor, correspondências de temperatura também são necessárias. Exige-se,

também, que as reações químicas sejam simuladas de maneira que a proporcionalidade entre a velocidade de reação que ocorre no modelo e no real seja a mesma em todos os pontos.

Para que isso possa ser atingido, devem ser escolhidos materiais e equipamentos que se comportem o mais próximo possível dos reais. Contudo, torna-se um desafio encontrar materiais que atendam a todos os critérios de similaridade e, por esse motivo, é suficiente adotar como critério o adimensional mais relevante ao fenômeno que é foco do estudo. Para simular o ferro-gusa, por exemplo, pesquisadores utilizam a água, pois, em termos de viscosidade cinemática, é o fluido que mais se assemelha ao comportamento do metal líquido.

No tópico anterior, foram citados diversos trabalhos que utilizaram da modelagem física para avaliar parâmetros em estudos acerca da dessulfuração de ferro-gusa em panela. O uso dessa metodologia é eficiente para simular o que ocorre em reatores industriais e, geralmente, o modelo físico também é usado como artifício para a validação de simulações computacionais.

#### 3.3.1 Análise por Condutimetria

A condutimetria (ou condutometria) é um método de análise que mede a condutividade elétrica de soluções iônicas. Essa condutividade depende da quantidade de íons presentes na solução eletrolítica, de suas cargas e da mobilidade destes no sistema e se dá pela migração de íons positivos e negativos com a aplicação de um campo eletrostático (OHLWEILER, 1981).

A técnica subdivide-se em duas metodologias. A primeira delas é a titulação condutimétrica. Nela, a medição da variação da condutividade da solução ao longo de determinado tempo é utilizada para determinar as variações de concentração das espécies iônicas que participam de uma reação química. Assim, a descontinuidade na variação da condutividade assinala o ponto final da titulação, de forma que o equilíbrio é atingido e não há mais alteração de concentração entre as espécies presentes (OHLWEILER, 1981).

A segunda, chamada de condutimetria direta, foi a técnica utilizada para o desenvolvimento deste trabalho. Essa metodologia tem aplicabilidade restrita devido ao fato de que, geralmente, é utilizada em misturas binárias formadas por água e um eletrólito (como é o caso). Nela, a condutância é medida para a avaliação da concentração de um eletrólito. Sensores de condutividade são posicionados em contato com a solução iônica e medem a condutividade instantânea desta em intervalos de tempo pré-definidos. Esses valores representam a concentração das espécies iônicas e uma curva de concentração *versus* tempo é gerada, chamada de curva de referência (Figura 3.10).



Figura 3. 10. Curvas de dispersão para três condutivímetros (KIRMSE, 2006).

No momento em que o traçador (espécie iônica) é adicionado na água pura, os íons ficam distribuídos de maneira não uniforme no sistema. Com a agitação, o condutivímetro detecta valores de condutividade muito diferentes até que ocorra a homogeneização completa, pois, em cada momento da medição, é detectada certa quantidade de íons pelo equipamento. Assim, a curva de medição varia muito nos primeiros instantes do procedimento experimental até que ocorre certa estabilidade e a curva apresenta um patamar constante. Essa constância representa que a solução está completamente homogeneizada, pois o equipamento passa a detectar uma condutância semelhante em medições sequenciais, indicando que as espécies iônicas estão igualmente distribuídas na solução.

Diaz *et al.* (1995) utilizaram esse método para determinar o tempo de misturamento em um modelo físico de panela com lança rotativa. O objetivo do estudo foi avaliar o tempo necessário para a homogeneização completa do banho metálico em diferentes condições de vazões de gás injetado e velocidade de rotação da lança.

Marins *et al.* (2012) também determinou o tempo de homogeneização do banho por condutimetria. No estudo, os autores avaliaram a influência do número e posição de plugues para injeção de gás e da vazão de gás inerte sobre o fluxo de aço líquido no interior de uma panela de refino secundário. Foi utilizada modelagem física e computacional para determinar a taxa de remoção de inclusões não-metálicas no banho em função desses parâmetros. Para tal, avaliaram o tempo de mistura (via condutimetria com traçador KCl), o perfil de velocidades e a flotação de inclusões.

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### 4.1 Materiais

Em um modelo físico em escala 1:7 de uma panela de gusa, foi utilizada uma lança submersa rotativa para simular a injeção de dessulfurante no interior do metal líquido. Apenas a injeção de gás foi realizada, de forma a caracterizar o fluxo no interior da panela, e as condições de agitação. As dimensões da panela utilizada na confecção do modelo físico se encontram posteriormente. A faixa de variação de parâmetros geométricos e operacionais foi definida em acordo com a equipe do Laboratório de Pirometalurgia e Simulação.

## 4.2 Procedimento Experimental

A estratégia experimental deste trabalho compreende modelamento físico aplicado à caracterização de fluxo numa panela metalúrgica com injeção de material dessulfurante por lança rotativa.

O trabalho foi dividido nas seguintes etapas (Figura 4.1):

i) Experimentos de modelagem física do escoamento na panela agitada por gás injetado através da lança submersa com e sem rotação, com lança na posição central ou excêntrica, para caracterização do fluxo em função das condições operacionais (testes de condutimetria).

ii) Filmagens da zona de injeção para caracterização da dispersão de óleo injetado pela lança.



Figura 4. 1. Fluxograma que resume as principais variáveis, técnicas, e resultados esperados deste projeto de pesquisa.

#### 4.2.1 Montagem do modelo físico

Um modelo em acrílico construído em escala 1:7 foi utilizado em similaridade dinâmica com um reator industrial de capacidade de 220 toneladas de gusa líquido. A representação esquemática se encontra na Figura 4.2.



Figura 4. 2. Dimensões da panela utilizada no modelo físico.

Para a montagem da panela, foi utilizado um tronco cônico de acrílico de base circular de diâmetro da base igual a 46cm, ângulo da parede de 4º e nível de líquido de 53,3cm.

Utilizou-se uma lança rotativa de PVC com dois furos de saída opostos (lança em T), representada na Figura 4.3.



Figura 4. 3. Lança de injeção do modelo físico.

Água líquida foi utilizada para simular o comportamento do ferro-gusa, ar comprimido para representar o gás inerte (utilizado para arraste do dessulfurante) e solução salina como traçador nos testes de condutimetria. Nas filmagens realizadas, utilizou-se óleo de soja com corante azul injetado pela lança para simular a dispersão de partículas de dessulfurante no banho de gusa.

#### 4.2.2 Determinação do tempo de homogeneização

O tempo de homogeneização da solução salina em água foi utilizado para simular o tempo necessário para que a composição do gusa estivesse completamente homogeneizada. Para a determinação desse parâmetro, utilizou-se a técnica de condutimetria. O método consiste na determinação da concentração de íons presentes em um sistema através da avaliação da condutividade elétrica da solução.

Neste trabalho, foram utilizados três condutivímetros acoplados ao modelo (Figura 4.4), um posicionado no centro do fundo da panela, dois deles foram colocados na lateral da panela, em lados opostos a 30cm do fundo.



Figura 4. 4. Esquema da montagem para os testes de tempo de homogeneização.

Água foi utilizada para representar o aço e uma solução salina de KCl de concentração 300g/L foi utilizada como traçador para analisar o tempo de homogeneização em função de parâmetros operacionais. Em cada teste, foram injetados 15mL de solução via injeção pneumática e o limite de saturação do sensor (condutivímetro) permitiu que fossem realizados 4 testes seguidos, sem que houvesse necessidade de substituição do conteúdo da panela.

Assim, à medida que a solução foi adicionada ao banho e ocorreu o misturamento do sistema pela agitação resultante da injeção de gás através da lança submersa, os condutivímetros registraram a condutividade elétrica do sistema, que é proporcional à concentração de sal, produzindo uma curva como o exemplo da Figura 3.10. Enquanto não há a homogeneização completa, essa condutividade varia ao longo do tempo, pois os íons não estavam distribuídos igualmente no fluido e eram identificados de maneira não uniforme pelo equipamento. Assim, quando a curva produzida pelo equipamento atingiu um patamar mais constante, significa que a condutividade elétrica do sistema permanece praticamente a mesma, ou seja, que a

homogeneização havia se completado. O equipamento permite adotar critérios de 10%, 8% ou 5% de range de variação da concentração para encontrar o tempo mínimo de homogeneização do reator.

Definiram-se as variáveis que poderiam ser relevantes para a condição mistura do banho. Foram testadas diferentes condições de excentricidade da lança rotativa, velocidade de rotação da lança, vazão de gás de injeção e profundidade de imersão da lança. Para cada teste, fixaram-se três destas condições e variou-se uma delas, a fim de avaliar sua influência sobre o tempo de misturamento.

O efeito da posição radial da lança rotativa foi avaliado em duas condições, centralizada e posicionada a R/2 do condutivímetro localizado na parede lateral da panela (onde R é o raio da panela). A influência da rotação da lança foi avaliada em quatro condições, nas velocidades de 10, 20 e 30 rpm e sem rotação, com a lança fixa. O gás foi injetado com as vazões de 5, 10, 15 e 20 L/min e a lança foi posicionada em duas profundidades, a 0,052m do fundo da panela ( $L_1$  = 0,481m de imersão) e a 0,025m do fundo da panela ( $L_2$  = 0,508m de imersão).

Foram determinadas 9 combinações de excentricidade, rotação da lança e profundidade de imersão e, para cada uma delas, testou-se as quatro vazões de gás de injeção. Assim, foram testadas 36 condições, resumidas na Tabela 4.1, e realizados 7 ensaios para cada, totalizando 252 testes. Em cada teste, foram registrados os tempos decorridos até que houvesse a estabilização da curva de condutimetria para os três condutivímetros do modelo, com confiabilidade de 95%.

Condição		Excentri	Rotação da		
		cidade	lança	Profundidade	Vazao de gas
	A5	0	0	L1	5
A	A10	0	0	L1	10
	A15	0	0	L1	15
	A20	0	0	L1	20
	C5	0	10	L1	5
	C10	0	10	L1	10
В	C15	0	10	L1	15
	C20	0	10	L1	20
	C5	0	20	L1	5
	C10	0	20	L1	10
	C15	0	20	L1	15
	C20	0	20	L1	20
	D5	0	30	L1	5
	D10	0	30	L1	10
D	D15	0	30	L1	15
	D20	0	30	L1	20
	E5	R/2	20	L1	5
E	E10	R/2	20	L1	10
E	E15	R/2	20	L1	15
	E20	R/2	20	L1	20
	F5	R/2	30	L1	5
E	F10	R/2	30	L1	10
Г	F15	R/2	30	L1	15
	F20	R/2	30	L1	20
	G5	R/2	0	L1	5
C	G10	R/2	0	L1	10
G	G15	R/2	0	L1	15
	G20	R/2	0	L1	20
	H5	0	0	L2	5
Н	H10	0	0	L2	10
	H15	0	0	L2	15
	H20	0	0	L2	20
	I5	0	10	L2	5
т	I10	0	10	L2	10
	I15	0	10	L2	15
	I20	0	10	L2	20

Tabela 4. 1. Resumo das condições de teste.

Após o cálculo da média (Equação 4.1) e desvio padrão (Equação 4.2) dos 7 testes de cada condição, descartou-se um ou dois valores em cada condutivímetro que mais se divergiam dos demais. Essa diferença pode ser explicada por diversos fatores, dentre eles o escape de gotas de traçador no sistema após o início da cronometragem, que culminava na detecção de picos de concentração. Assim, a fim de se obter um tempo de mistura matematicamente mais consistente, esses *outliers* não foram utilizados na análise dos dados. O tempo de mistura foi, então,

considerado como sendo a média dos valores obtidos nos testes restantes e o desvio padrão foi recalculado.

$$\bar{X} = \frac{\sum x_n}{n} \tag{4.1}$$

$$D_P = \sqrt{\frac{\sum(x_n - \bar{X})}{n}} \tag{4.2}$$

Para analisar mais profundamente a influência de cada um dos parâmetros sobre o tempo de mistura, foi relevante calcular a Taxa de Aporte de Energia de Mistura nas condições de teste e comparar as curvas geradas pela combinação dos resultados.

Szekely (1981) sugeriu que, para reatores onde ocorre um processo de mistura, é válida a relação universal  $\tau = a \cdot e^{-b}$ , onde a e b são constantes,  $\tau$  (s) é o tempo de mistura e  $\epsilon$  (W/kg) é a taxa específica de aporte de energia de mistura. Para agitação com lança, tem-se a Equação 4.3:

$$\epsilon = \frac{\dot{n} \left(\frac{mols}{s}\right) \cdot R \left(\frac{J}{K.mol}\right) \cdot T_L(K)}{M_L} \cdot \ln \left\{ 1 + \frac{\rho_L\left(\frac{kg}{m^3}\right) \cdot g \cdot L(m)}{P_A(Pa)} \right\}$$
(4.3)

Onde  $\dot{n}$  é a vazão de gás dada pela Equação 4.4:

$$\dot{n} = \frac{l/\min}{60 \left(\frac{s}{\min}\right) x \, 22,4 \left(\frac{L}{mol}\right)} \tag{4.4}$$

Onde:

Constante dos gases: R = 8,314 J/kmol

Temperatura do líquido:  $T_L = 298$ K

Massa de água na panela:  $M_L = 94,7$ kg

Densidade da água:  $\rho_L = 1000 \text{kg/m}^3$ 

Gravidade:  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ 

Profundidade de imersão da lança:  $L_1 = 0.481$ m e  $L_2 = 0.508$ m

Pressão ambiente:  $P_A = 1,013 \ge 10^5$  Pa

Logo, os gráficos comparativos de  $\epsilon$  (W/kg) *versus* ln  $\tau$  serão lineares, com equação de reta do tipo ln  $\tau = \ln a - b$ .  $\epsilon$ .

#### 4.2.3 Transferência de Massa

A cinética do processo de transferência de timol entre a solução aquosa e o óleo pode ser descrita de acordo com um modelo adaptado de Scheneider *et al.* (1991).

Iniciando o processo de injeção de óleo, um conjunto de  $n_0$  bolhas está sempre disperso na solução. Esta população é constantemente renovada pela injeção e parte do que atinge a superfície é incorporada a uma eventual camada de topo.

Se o tempo médio de residência de cada gota é  $t_R$  (s) e se for possível assumir que durante este banho a composição de líquido,  $C_L$ , permanece praticamente inalterada, pode-se descrever o sistema como ilustra a Figura 4.5:



Figura 4. 5. Ilustração representativa do sistema óleo-água, com interface em equilíbrio local.

O fluxo de timol até a interface é descrito pela Equação 4.5:

$$F\left(\frac{mols}{s}\right) = \text{ Area } (m^2) \cdot K(\frac{m}{s}) \cdot \{C_L - C_L^*\}$$

$$(4.5)$$

E sendo L o coeficiente de partição determinado em laboratório, dado pela Equação 4.6:

$$L = \frac{C}{C_L^*} \tag{4.6}$$

A equação fica:

$$F\left(\frac{mols}{s}\right) = \text{ Area . K. } \{C_L - C/L\}$$

$$(4.7)$$

27

(17)

Este fluxo provoca alteração de composição da gota, tal que:

$$Volume \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = F \tag{4.8}$$

Ou

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\text{Å}rea}{Volume} \cdot K \cdot \{C_L - C/L\}$$
(4.9)

Aqui, área e volume se referem a uma gota ou ao conjunto de gotas. Esta equação pode ser reescrita como:

$$-\frac{\partial (C/L)}{\partial t} = -\frac{\text{\acute{A}rea}}{Volume} \cdot \frac{K}{L} \cdot \{C_L - C/L\}$$
(4.10)

E integrada com a condição de contorno:

- 1) No ponto de injeção: t = 0 e C = 0
- 2) Na interface entre o banho e a camada superior de óleo (se existir): z = H (altura do banho);  $t = t_R e C = C_R$

$$ln\left\{\frac{C_L - C_R/L}{C_L}\right\} = -\frac{\text{Área}}{Volume} \cdot \frac{K}{L} \cdot t_R$$
(4.11)

Portanto, no ponto de saída, a concentração na gota de óleo vale:

$$C_{R} = \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\acute{A}rea}{Volume} \cdot \frac{K}{L} \cdot t_{R}\right) \right\} \cdot C_{L} \cdot L \qquad (mol/m^{3}de \ \acute{o}leo \ )$$
(4.12)

Finalmente, se Q ( $m^{3/s}$ ) é a vazão de óleo injetado na panela e se esta quantidade arrasta timol com a concentração descrita acima, um balanço de massa resulta:

$$VA(m^5) \cdot \frac{\partial C_L(m^{mol}/m^3)}{\partial t} = -Q(m^3/s) \cdot C_R(m^{mol}/m^3)$$
(4.13)

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = -\frac{Q}{VA} \cdot C_R \tag{4.14}$$

28

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = -\frac{Q}{VA} \left\{ L \cdot \left[ 1 - \exp\left( -\frac{\acute{A}rea}{Volume} \cdot \frac{K}{L} \cdot t_R \right) \right] \right\} \cdot C_L$$
(4.15)

Onde o valor de K na expressão permite estimar a intensidade da reação de transferência no reator transitório e é dada por:

$$K_{1} = \frac{QL}{VA} \left[ 1 + \exp\left(-\frac{\acute{A}rea}{Volume} \cdot \frac{K}{L} \cdot t_{R}\right) \right]$$
(4.16)

Então, a Equação 4.15, após integrada, resulta em:

$$\frac{C_L}{C_L^{0}} = e^{-K_1 \cdot t}$$
(4.17)

Eventualmente, forma-se uma camada de óleo na superfície da solução aquosa, como ilustra a Figura 4.6. Este reator, denominado reator permanente, também contribui para as trocas químicas:





Sendo  $V_0(m^3)$  o volume da camada superficial de óleo ao tempo t(s), dado como:

$$V_0 = Q \left( \frac{m^3}{s} \right) t (s)$$
 (4.18)

 $E A_0 (m^2)$  a área interfacial, que pode ou não ser tomada como a área de seção reta do reator, a colaboração deste sítio de reação é:

$$A_0(m^2).K_S(m/_S)\{C_L - C_L^{**}\}(mol/_{m^3})$$
(4.19)

 $K_S$  é um coeficiente de transferência de massa que precisa ser estimado em função das condições hidrodinâmicas (agitação) e difusividade do timol em água;  $C_L^{**}$  é a concentração interfacial.

Assumindo equilíbrio local

$$\frac{\overline{C_R}}{C_L^{**}} = L \tag{4.20}$$

E então a contribuição do reator permanente será

$$A_0 \cdot K_S \left\{ C_L - \frac{\overline{C_R}}{L} \right\}$$
(4.21)

 $\overline{C_R}$  representa a concentração média na camada de óleo, que varia ao longo do tempo. Pode ser calculada como:

$$\overline{C_R} = \frac{1}{t} \int_0^t C_R \, dt \tag{4.22}$$

Sendo  $C_R$  dada pela Equação 4.12.

Neste caso, em que reatores transitório e permanente estão operando, a equação que descreve a cinética do processo é:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = -K_1 \cdot C_L - K_S \left\{ C_L - \frac{\overline{C_R}}{L} \right\}$$
(4.23)

A qual requer integração numérica.

Nos testes realizados neste trabalho, a medição da concentração de traçador timol foi medida no início do ensaio, em t = 0s, correspondendo a  $C_0$  (concentração inicial). Ao longo do ensaio, essa concentração e a vazão de óleo foram medidas em intervalos de tempo estabelecidos até que se passassem, pelo menos, 420s de ensaio. Em cada um dos testes, foram realizadas de 7 a 9 medições. A razão  $C_i/C_0$ , onde  $C_i$  é a concentração em  $t_i$ , corresponde ao percentual de diminuição da concentração no sistema, ou seja, à taxa de transferência de massa. Assim, a cinética do processo pode ser avaliada por meio de uma equação linear, equivalente à Equação 4.17, do tipo:

$$\ln(C_i/C_0) = -K_i t_i$$

Em uma representação gráfica, a linha de tendência gerada pela relação entre os pontos de medição de concentração permite obter a constante K, coeficiente aparente de transferência de massa.

Foram testadas duas condições com a lança centralizada, posicionadas à profundidade  $L_1$  e com vazão de gás de 10L/min, sem rotação e com rotação de 10rpm. Testou-se também uma condição com lança descentralizada, também posicionada à  $L_1$ , vazão de gás de 10L/min e rotação de 10rpm. Foram realizados quatro ensaios para cada condição e, em cada um deles, obteve-se um valor para vazão de óleo, pois o controle da quantidade injetada foi realizado por meio de bomba peristáltica. Essa vazão foi calculada como a média das vazões medidas nos intervalos de tempo  $\Delta t = t_{i-1} - t_i$ .

#### 4.2.4. Caracterização do Fluxo por Filmagens

Para ilustrar a dispersão de óleo no sistema foram realizadas filmagens utilizando uma câmera Sony HDRCX-405 de alta definição, sob iluminação de refletores LED. Para facilitar a identificação, o óleo de soja foi tingido com um corante azul (anilina solúvel em óleo).

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### 5.1 Análise de Tempo de Mistura

#### 5.1.1 Influência da vazão de gás sobre o tempo de mistura

Os resultados dos testes foram plotados em gráficos de barras, onde cada coluna representa a média dos tempos de mistura, medidos pelos condutivímetros A (fundo), B (lateral) e C (lateral); apresenta-se também o respectivos desvios-padrão. A linha pontilhada é um ajuste linear da média entre os três condutivímetros e permite melhor visualização da influência da vazão de gás injetado em cada uma das situações. As Figuras 5.1 a 5.4 são a representação desses resultados.





Figura 5. 1. Resultados dos testes realizados com lança sem rotação: (a) centralizada e à profundidade L1; (b) a R/2 da parede e à profundidade L1 e (c) centralizada e à profundidade L2.



Figura 5. 2. Resultados dos testes realizados com lança centralizada e com velocidade de 10rpm: (a) à profundidade L1 e (b) à profundidade L2.



Figura 5. 3. Resultados dos testes realizados com lança com velocidade de 20rpm e à profundidade L1: (a) centralizada e (b) à R/2 da parede.



Figura 5. 4. Resultados dos testes realizados com lança com velocidade de 30rpm e à profundidade L1: (a) centralizada e (b) à R/2 da parede.

A influência da vazão de gás sobre os tempos de mistura é evidente. A análise das Figuras 5.1 a 5.4 permite inferir que a vazão de gás teve influência direta na velocidade de misturamento

em todas as condições testadas, de maneira que quanto maior fosse o fluxo de gás injetado, maior a velocidade de homogeneização.

Esta relação foi discutida por Mazumdar et al (1994), que compararam resultados de sete estudos publicados sobre o tempo de misturamento em panelas com injeção de gás inerte. Os estudos foram realizados em diferentes condições, dentre simulações físicas e matemáticas, de método experimental, dimensões da panela, massa de líquido e faixas de teste de fluxo de gás. Os autores determinaram diferentes equações matemáticas que representam o tempo de mistura em função dos parâmetros do sistema. Em todos eles, observou-se influência inversamente proporcional do fluxo de gás sobre o tempo de mistura.

Neste trabalho, nem todas as condições de vazão foram consideradas eficientes. Os resultados dos testes indicam que a vazão de 5L/min não foi suficiente para produzir boa homogeneização, pois os registros de tempo dos condutivímetros eram divergentes e as curvas de condutimetria não estabilizavam como para as demais vazões. Este fato se deve em razão da baixa agitação do banho, que gerou maior diferença entre os tempos registrados, indicando diferença de concentração de íons nas porções da panela e, assim, a existência de zonas mortas no interior da panela nesta vazão. Para as demais vazões testadas, os resultados obtidos demonstram que não há diferença significativa entre os tempos registrados pelos três condutivímetros, considerando os desvios padrão calculados.

A maior diferença entre os tempos de mistura registrados para diferentes vazões de gás injetado foi observada na condição representada pela Figura 5.5 com lança centralizada, à 30rpm e 0,481m de profundidade.





A influência das outras variáveis não parece ser tão evidente, o que requer uma análise mais detalhada.

#### 5.1.2 Influência da excentricidade da lança sobre o tempo de mistura

Para tanto os dados coletados para cada combinação de variáveis, de Tempo de Mistura, foram correlacionados à Taxa de Aporte de Energia de Mistura (Szekely, 1989).

Os gráficos obtidos para as condições testadas estão nas Figuras 5.6 a 5.9.



Figura 5. 6. Aporte de energia calculado para a condição com lança sem rotação: (a) centralizada e à profundidade L1; (b) a R/2 da parede e à profundidade L1 e (c) centralizada e à profundidade L2.



Figura 5. 7. Aporte de energia calculado para a condição com lança centralizada e com velocidade de 10rpm: (a) à profundidade L1 e (b) à profundidade L2.



Figura 5. 8. Aporte de energia calculado para a condição com lança com velocidade de 20rpm e à profundidade L1: (a) centralizada e (b) à R/2 da parede.



Figura 5. 9. Aporte de energia calculado para a condição com lança com velocidade de 30rpm e à profundidade L1: (a) centralizada e (b) à R/2 da parede.

Para avaliar a influência da posição radial da lança sobre o tempo de mistura, realizou-se a média entre os valores calculados de aporte de energia ( $\epsilon$ ) dos três condutivímetros e comparouse os resultados de condições de teste semelhantes. As Figuras 5.10, 5.11 e 5.12 são o resultado da sobreposição das curvas das condições em que a lança foi posicionada a 0,481m de profundidade, com diferentes velocidades de rotação.



Figura 5. 10. Tempo de mistura em função do aporte de energia para a lança com rotação de 10rpm e à profundidade L1.



Figura 5. 11. Tempo de mistura em função do aporte de energia para a lança com rotação de 20rpm e à profundidade L1.



Figura 5. 12. Tempo de mistura em função do aporte de energia para a lança com rotação de 30rpm e à profundidade L1.

É possível observar que, em ambos os casos (Figuras 5.10 a 5.12), as linhas de tendência geradas nas condições em que a lança rotativa estava na posição centralizada ficaram acima das curvas em que a lança estava a R/2 da parede lateral. Além disso, outra importante característica das curvas é a inclinação, cuja comparação permite observar que, com a lança a 10rpm, não há diferença significativa entre as inclinações. Contudo, a diferença se mostra cada vez mais perceptível à medida que a rotação da lança aumenta, demonstrando certa correlação entre os parâmetros operacionais. Ao comparar as curvas geradas com lança centralizada nas três condições e as curvas geradas com a lança a R/2, observa-se que, nos casos em que a lança estava descentralizada, houve maior influência da velocidade de rotação da lança sobre o fluxo.

Wang *et al.* (2021) realizaram estudos que confirmam esta afirmação. Ao comparar o perfil de velocidades via CFD para diferentes posições radiais da lança, os autores concluiram que quanto mais a lança se distanciava do centro da panela, mais uniforme era o perfil de velocidades e, assim, menor foi o tempo necessário para a completa homogeneização e menor a quantidade necessária de gás. Entretanto, como a velocidade de líquido nas proximidades das pardes da panela aumenta com a excentricidade, o tempo de vida das paredes refratárias é diminuído. Os autores concluíram que a excentricidade que produziu o melhor equilíbrio entre melhoria de performance e preservação do refratário foi a distância de R/5 do centro da panela.

Neste trabalho, assim como observado por Wang et al (2021), pode-se sugerir que, com a lança descentralizada a diferença do tempo de mistura talvez não seja expressiva a ponto de compensar o aumento do desgaste de refratário gerado pela aproximação da lança da parede da panela, mas testes específicos teriam que ser realizados para confirmação desta hipótese.

#### 5.1.3 Influência da velocidade de rotação da lança sobre o tempo de mistura

A influência da velocidade de rotação da lança também foi analisada por meio da comparação entre as curvas  $\ln \tau$  versus  $\in$ . A representação gráfica dos resultados dos testes realizados com lança centralizada, posicionada a 0,481m de profundidade, rotacionando à diferentes velocidades é mostrada na Figura 5.13. Na Figura 5.14, a lança estava posicionada a R/2 da parede do modelo, com mesma profundidade de imersão no líquido. Na Figura 5.15, a lança também estava centralizada, mas imersa a 0,508m.



Figura 5. 13. Tempo de mistura em função do aporte de energia para a lança centralizada e à profundidade L1.



Figura 5. 14. Tempo de mistura em função do aporte de energia para a lança à R/2 da parede e à profundidade

L1.



Figura 5. 15. Tempo de mistura em função do aporte de energia para a lança centralizada e à profundidade L2.

Em todos os casos, as curvas obtidas por meio dos resultados de testes de maior rotação aparecem acima das demais, indicando maior tempo de misturamento registrado pelo condutivímetros. Contudo, não há dirença significativa entre as retas das Figuras 5.23, 5.24 e 5.25 que permita concluir com segurança esta afirmação. Sendo assim, a rotação aplicada não foi suficiente para afetar o fluxo de líquido de forma significativa ou acelerar o tempo de misturamento, como proposto na literatura, como se comenta a seguir.

Costa *et al.* (2007) e Oliveira *et al.* (2013) realizaram testes em escala laboratorial e industrial com a utilização de lanças rotativas em processos de dessulfuração. Os autores compararam a performance da lança rotativa com dois furos opostos com a da lança fixa com saída única direcionada para baixo. Em ambos os testes, houve melhoria de performance com a utilização da lança rotativa.

Entretanto, Thipathi *et al.* (2012) mostrou que o número de orifícios tem grande influência sobre o tempo de homogeneização. Os autores compararam os efeitos da morfologia da lança sobre a eficiência da desulfuração do banho. Dentre as sete configurações de lança fixa testadas, estavam a lança com um único furo para baixo e com dois furos opostos e os resultados de simulação física e matemática demonstraram que o tempo de misturamento com lança com dois orifícios opostos foi aproximadamente metade do tempo decorrido com a lança de um único furo.

#### 5.1.4 Influência da profundidade da lança sobre o tempo de mistura

A avaliação da influência da profundidade de imersão da lança sobre o tempo de mistura foi realizada comparando-se os testes realizados com lança centralizada fixa (Figura 5.16) e a 10rpm (Figura 5.17).



Figura 5. 16. Tempo de mistura em função do aporte de energia para a lança centralizada e sem rotação.



Figura 5. 17. Tempo de mistura em função do aporte de energia para a lança centralizada e com 10rpm.

É possível observar que os gráficos são visualmente semelhantes. Entretanto, na Figura 5.16, a reta que representa a lança posicionada a 0,052m do fundo do modelo (ou imersa a  $L_1 = 0,481$ m) aparece acima da reta gerada pela condição em que a lança estava a 0,025m do fundo (ou imersa a  $L_2 = 0,508$ m), ao contrário do que se observa na Figura 5.17.

Wang *et al.* (2021) testou a diferença entre os perfis de velocidade com a lança imersa a 700, 720, 740 e 760mm, em uma coluna de líquido de 800mm. Assim, uma razão entre a profundidade de imersão (L) e a profundidade total do modelo (l), corresponde às seguintes razões testadas: (a) 0,875; (b) 0,900; (c) 0,925 e (d) 0,950. Neste trabalho, para a mesma razão L/l, onde a altura de líquido l = 0,533m, foram testadas as condições de 0,902 ( $L_1$ ) e 0,953 ( $L_2$ ).

Os autores realizaram os testes com lança sem rotação e seus resultados se assemelham aos da Figura 5.16, nos quais não houve diferença relevante no tempo de mistura das condições em

que a lança estava imersa em (b) 0,90 e (d) 0,95 da altura de líquido. Entretanto, na análise do perfil de velocidades CFD, a ligeira diferença de tempo pôde ser justificada pela diminuição do fluxo de líquido no espaço entre a lança e o fundo da panela. Dessa maneira, é possível que aplicação de rotação na lança tenha permitido melhor movimentação do líquido neste espaço e, assim, gerado a inversão da posição das retas na Figura 5.17.

Contudo, matematicamente, as curvas  $\ln \tau$  versus  $\in$  geradas nestes experimentos são similares e, portanto, não permitem concluir que há diferença significativa causada pela diferença de profundidade da lança das condições de teste.

#### 5.2 Transferência de Massa

Experimentos foram conduzidos com o objetivo de avaliar os efeitos causados pela rotação da lança sobre a velocidade de transferência de massa. Como citado na Metodologia, o parâmetro cinético que permite avaliar a velocidade de transferência entre o reagente injetado na panela (neste caso o óleo) e o líquido na panela (água com Timol) é obtido a partir da inclinação da reta  $\ln(C/C_0)$  versus t, onde  $C_0$  e C são as concentrações de Timol, inicial e ao tempo t.

Um resumo das condições experimentais e dos resultados dos ensaios está representado na Tabela 5.2 e nas Figuras 5.28, 5.29 e 5.30. Para a injeção de óleo no sistema, utilizou-se uma bomba peristáltica, na qual não é possível definir com precisão o volume de material injetado. Contudo, a quantidade foi controlada buscando-se manter a média de operação em torno de 160 mililitros por minuto. A taxa de injeção de óleo é uma variável que influencia na taxa de transferência de massa. Porém, considerando-se que a média entre as vazões se manteve na faixa objetivada, a quantidade de óleo injetado não foi utilizada como parâmetro de estudo neste trabalho.

Condição	Teste	Posição	Vazão de gás	Rotação da Lança	Vazão de óleo	Ki	Média (K)	Desvio
	1	Cent.	10 lpm	0 rpm	144,13	0,000878		2,10E-08
1	2	Cent.	10 lpm	0 rpm	154,998	0,000537	0.00073	3,82E-08
	3	Cent.	10 lpm	0 rpm	175	0,000827	0,00075	8,85E-09
	4	Cent.	10 lpm	0 rpm	152,85	0,000689	7	1,90E-09
	5	Cent.	10 lpm	10 rpm	162,85	0,000702		9,57E-09
2	6	Cent.	10 lpm	10 rpm	167,5	0,00092	0.0008	1,45E-08
	7	Cent.	10 lpm	10 rpm	176,25	0,000862	0,0008	3,85E-09
	8	Cent.	10 lpm	10 rpm	155,71	0,000715	][	7,15E-09
	9	R/2	10 lpm	10 rpm	162,85	0,000702		9,57E-09
3	10	R/2	10 lpm	10 rpm	167,5	0,00092	0.0008	1,45E-08
	11	<b>R</b> /2	10 lpm	10 rpm	176,25	0,000862	0,0008	3,85E-09
	12	R/2	10 lpm	10 rpm	155,71	0,000715		7,15E-09

Tabela 5. 1. Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de transferência de massa; K é obtido em s<sup>-1</sup>.



Figura 5. 18. Taxa de transferência de massa para quatro ensaios realizados nas mesmas condições: sem rotação, à profundidade L1, e vazão de gás de 101/min.



Figura 5. 19. Taxa de transferência de massa para quatro ensaios realizados nas mesmas condições, com 10rpm e à profundidade L1, e vazão de gás de 10L/min.



Figura 5. 20. Taxa de transferência de massa para quatro ensaios realizados nas mesmas condições, com lança à R/2 da parede, com 10rpm e à profundidade L1, e vazão de gás de 10L/min.

Os valores obtidos de coeficiente de transferência de massa nas diferentes vazões de óleo foram plotados em um gráfico de vazão *versus* K. Na Figura 5.21, são comparados os dados obtidos nas condições com e sem rotação e na Figura 5.22, os dados com a lança centralizada e à R/2 da parede lateral do modelo. As linhas tracejadas indicam a média entre os quatro ensaios realizados para cada caso.



Figura 5. 21. Influência da rotação no coeficiente de transferência de massa para a lança centralizada e à profundidade L1, e vazão de gás de 10L/min.



Figura 5. 22. Influência da excentricidade no coeficiente de transferência de massa para a lança com 10rpm e à profundidade L1, e vazão de gás de 10L/min.

A análise dos resultados permite concluir que não há diferença relevante entre os valores encontrados para o coeficiente de transferência de massa em nenhum dos casos testados.

#### 5.3. Caracterização do Fluxo por Filmagens

A nível de complementação, o fluxo foi avaliado por meio de filmagem da dispersão de óleo previamente misturado com anilina (solúvel em óleo). A Figura 5.23 corresponde ao ensaio realizado com lança fixa e centralizada, nos tempos de (a) 30s, (b) 40s, (c) 50s e (d) 60s. Na Figura 5.24, estão as imagens do ensaio da lança também centralizada, mas com rotação de 10rpm em (a) 30s, (b) 40s, (c) 50s e (d) 60s. Já na Figura 3.25, a lança estava descentralizada e a 10rpm após (a) 30s, (b) 40s, (c) 50s e (d) 60s de ensaio. A Figura 5.26 é um comparativo das três condições à 60s.



Figura 5. 23. Imagens do ensaio realizado com lança centralizada, sem rotação e à profundidade L1 em (a) 30s, (b) 40s, (c) 50s e (d) 60s.



Figura 5. 24. Imagens do ensaio realizado com lança centralizada, som 10rpm e à profundidade L1 em (a) 30s, (b) 40s, (c) 50s e (d) 60s.



Figura 5. 25. Imagens do ensaio realizado com lança à R/2 da parede, com 10rpm e à profundidade L1 em (a) 30s, (b) 40s, (c) 50s e (d) 60s.



Figura 5. 26. Imagens do ensaio à 60s realizado com lança (a) centralizada e sem rotação, (b) centralizada e com 10rpm e (c) à R/2 da parede e com 10rpm.

A comparação entre o fluxo de líquido no modelo nas três condições à 60s de ensaio, assim como nos demais tempos capturados, permite observar que há diferença na dispersão de partículas de óleo colorido e na distribuição de fluxo nas várias porções da panela. Entretanto, mesmo que haja clara diferença entre a concentração das partículas, as medições de tempo de mistura e de taxa de redução de concentração realizadas por meio dos ensaios de condutimetria e transferência de massa demonstraram que, na prática, essa alteração no fluxo não gerou diferenças expressivas de comportamento.

As imagens também são relevantes para ilustrar a diferença da posição das bolhas de gás injetado e como o deslocamento da lança para a posição a R/2 da parede transfere a ocorrência de bolhas para as proximidades da parede. Certamente, esta turbulência adjacente à parede causaria maior desgaste do refratário da panela, assim como destacado no item 5.1.2.

É importante destacar, também, que as gotas formadas são relativamente pequenas (valor baixo de diâmetro), sendo favoráveis à extração do timol. Além disso, dadas a baixa diferença de densidade entre óleo e água, as gotas saem da lança, vão em direção à superfície e depois ficam recirculando na metade superior da panela.

## 6 CONCLUSÃO

Nos testes de condutimetria, foi possível observar que houve influência significativa causada pela taxa de vazão de gás de injeção no tempo de homogeneização. Em todas as condições testadas, a relação entre estas variáveis foi diretamente proporcional, de maneira que quanto maior fosse vazão de gás, mais rapidamente ocorria a homogeneização do banho nas condições do modelo. Contudo, também foi observado que as vazões de gás inerte de 5L/min não foram suficientes para produzir boa homogeneização, pois as curvas de condutimetria não possuíam a mesma faixa de estabilidade que o registrado para as demais vazões. Havia picos de concentração detectados e houve maior diferença comparativa entre os três condutivímetros do modelo, indicando que os íons de sal não estavam distribuídos uniformemente no sistema. Para as demais condições, não houve diferença significativa entre os tempos de mistura registrados pelos três condutivímetros, considerando os desvios padrão calculados.

A influência causada pela posição radial foi avaliada nos ensaios de condutimetria e de transferência de massa. Ao se comparar resultados para diferentes rotações de lança, enquanto as curvas geradas nos casos em que a lança estava centralizada foram as mesmas, houve diferença de inclinação da curva nas condições de lança descentralizada. Essa diferença de comportamento indica que, com a lança descentralizada, há maior influência da velocidade de rotação da lança sobre o fluxo. Entretanto, os resultados dos testes indicaram não haver influência direta significativa na velocidade de homogeneização entre as condições de excentricidade testadas. Pode-se sugerir que, com a lança descentralizada a diferença do tempo de mistura talvez não seja expressiva a ponto de compensar o aumento do desgaste de refratário gerado pela aproximação da lança da parede da panela.

Em nenhum dos casos testados foi observada diferença direta relevante causada pela rotação da lança. Comparando-se as curvas de tempo de mistura em função do aporte de energia, as retas geradas foram matematicamente equivalentes.

Os parâmetros de excentricidade e rotação também foram avaliados nas filmagens realizadas com injeção de óleo colorido, nas quais as imagens obtidas permitem concluir que mesmo que haja certa diferença entre a concentração das partículas, na prática, essa alteração no fluxo não gerou diferenças expressivas de comportamento. Além disso, as filmagens ilustram como o deslocamento da lança da posição centralizada no reator para metade do raio pode gerar desgaste excessivo das paredes do refratário, pois aumenta significativamente a ocorrência de bolhas nesses locais, e consequentemente a intensidade da velocidade de líquido.

Os resultados comparativos entre as duas profundidades de imersão da lança testadas foram similares. Porém, com a aplicação de rotação, as retas geradas se invertem. Esse comportamento é justificado pela literatura, na qual sugere-se que a rotação tenha permitido melhor movimentação de líquido no espaço entre a lança e o fundo da panela. Sabe-se que, assim como aproximar a lança da parede lateral pode gerar maior desgaste, o aumento da profundidade de imersão pode provocar o mesmo efeito de redução de tempo de vida do refratário no fundo da panela. Portanto, concluiu-se que a diferença entre as profundidades ensaiadas não foi suficiente para alterar o tempo de mistura do banho ou a taxa de aporte de energia de mistura a ponto de compensar o possível aumento de desgaste do refratário.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

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

CAO, Q.; NASTAC, L.; PITTS-BAGGETT, A.; YU, Q. Numerical Investigation of Desulfurization Kinetics in Gas-Stirred Ladles by a Quick Modeling Analysis Approach. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, 2018.

COSTA, L.T. Simulação Fluidodinâmica Computacional para Estudo do Tratamento de Dessulfuração do Aço. 2012. 106 folhas. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

COSTA, L.T.; MARGINS, B.B.; BARRAL, C.E.P.; TAVARES, R.P.; HECK, N.C. Análise Integrada dos Processos de Dessulfuração para Otimização de Rotas na Produção de Aço. 46° Seminário de Aciaria – Internacional ABM, Rio de Janeiro, 2015. São Paulo: ABM, 2015.

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, São Paulo, v.3, n.4, p. 65-70, 2007.

DIAZ, M.C.; IIDA, T.; KOMAROV, S.V.; SANO, M. Mixing Characteristics under Gas Injection through Rotary Lance Submerged in Liquid Bath. ISIJ International. v. 35, n. 5, p. 464-471. 1995.

FONSECA, D.S.; BACIC; I.R. Enxofre. In: RODRIGUES, A.F.S. 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.

KIRMSE, O.J. Estudo do Comportamento Metalúrgico do "Reator Kambara" Através de Modelagem Física. 2006. 119 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

LEHNER, T.; KOROS, P.; RAMACHANDRAN, V. Injection in Process Metallurgy, Volume 2. 1 ed. California: Minerals, Metals and Materials Society, 1991. 383 p.

LEITE, M.R. Avaliação do impacto do teor de enxofre de carvões metalúrgicos nos seus valores em uso. 2015. 100 folhas. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Belo Horizonte, 2015.

MARINS, A.M.F. Modelagem Física e Computacional do Fluxo de Aço em Panela com Agitação por Gás Inerte, com Ênfase na Separação de Inclusões. 2011. 111 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.

MARINS, A.M.F.; MARTINS, W.H.V.; SILVA, C.A.; SILVA, I.A.; SESHADRI, V. Modelagem Física e Computacional do Fluxo de Aço em uma Panela Agitada por Gás Inerte. 43º Seminário de Aciaria – Internacional ABM, Belo Horizonte, 2012. São Paulo: ABM, 2012.

MA, W.; LI, H.; CUI, Y.; CHEN, B.; LIU, G.; JI, J. Optimization of Desulphurization Process using Lance Injection in Molten Iron. ISIJ International. v. 57, n. 2, p. 214-219. 2017.

MAZUMDAR, D. A First Course in Iron and Steelmaking. 1. ed. Telengana: Universities Press (India), 2015. 380p. 1994.

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

NASCIMENTO, V.F. Estudo sobre Dessulfuração de Ferro Gusa em Panela de Transferência. 2015. 40 folhas. Monografia do Curso de Graduação em Tecnologia em Processos Metalúrgicos, Centro Universitário Estadual da Zona Oeste – UEZO, Rio de Janeiro, 2015.

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

OHLWEILER, O.A. Fundamentos de Análise Instrumental. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981.

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 – CAP. 44° Seminário de Aciaria – Internacional ABM, Araxá, 2013. São Paulo: ABM, 2013.

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.

PEZZIN, R.O.; SOARES, S.G.; OLIVEIRA, H.C.C.; OLIVEIRA, S.M.R.D.; GRILLO, F.F.; JUNCA, E.; OLIVEIRA, J.R. Determinação da Influência da Composição das Misturas Dessulfurantes de Ferro-Gusa Usando a Termodinâmica Computacional. 47° Seminário de Aciaria – Internacional ABM, Rio de Janeiro, 2015. São Paulo: ABM, 2015.

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

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

SILVA, I. A.; Estudo Físico-Químico da Dessulfuração do Gusa. Dissertação de Mestrado CPGM/IFMG, 1976, p. 11.

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

SILVA, M.A. Avaliação da utilização de agentes dessulfurantes a base de carbureto de cálcio contendo sodalita em substituição à fluorita em carro torpedo. 2012. 115 folhas. Dissertação de Mestrado - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

SCHNEIDER, S.; XIE, Y.; OETERS, F. Mass transfer of dissolved gas from a liquid into a rising bubble swarm. Steel Research. v. 62. n. 7. p. 296-302.

SZEKELY, J.; EL-KADDAH, N. Mathematical model for desulphurization kinetics in argonstirred ladles. Ironmaking and Steelmaking, v. 8, n. 6, p. 269–278, 1981.

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.; 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.