

# DESOXIDAÇÃO E DESSULFURAÇÃO DOS AÇOS CARBONO E LIGADOS COM A UTILIZAÇÃO DE $\text{CaC}_2$ <sup>1</sup>

Adão Adalcio Campos<sup>2</sup>  
Anderson Batista Lana<sup>3</sup>  
Edilson Simões Cavalieri<sup>4</sup>  
João Domingos Guimarães de Athayde Júnior<sup>5</sup>  
José Eustáquio Pinto<sup>6</sup>  
José Geraldo Ank<sup>7</sup>  
Nildomar Soares Ferreira<sup>4</sup>  
Otávio Augusto da Cunha Teixeira<sup>8</sup>  
Robson Martins<sup>4</sup>

## Resumo

Durante o vazamento dos aços carbono e ligados, parte da escória passa para a panela, contendo boas concentrações de óxidos como FeO e MnO. Quando o aço líquido é então desoxidado para reduzir a atividade do oxigênio, a escória passa a ser uma grande fonte de oxigênio e por esta razão deve ser também desoxidada. A prática anterior previa a adição de alumínio como principal desoxidante. A adição de  $\text{CaC}_2$ , aliada à adição de alumínio, promoveu uma melhor desoxidação do aço e condicionamento adequado da escória para a dessulfuração do aço na panela. Na situação anterior, era necessária a etapa de dessulfuração do gusa em aproximadamente 70% das corridas. Foi adotada a prática de adicionar  $\text{CaC}_2$  durante o vazamento do convertedor e no forno panela. Como resultado, a utilização de  $\text{CaC}_2$  permitiu uma redução na ordem de 98% na necessidade de dessulfuração do gusa no PTG (Pré tratamento de gusa). Os teores finais de enxofre atingiram valores abaixo de 40 ppm, valores estes que atendem a faixa mais crítica de enxofre para estes aços, que é de 60ppm máximo. Além disso observou-se o aumento no rendimento das ligas (FeSi, FeCr) e melhoria na qualidade.

**Palavras-chave:** Desoxidação; Dessulfuração na panela;  $\text{CaC}_2$ .

## DEOXIDATION AND DESULPHURIZATION OF THE STEEL CARBON WITH THE USE OF $\text{CaC}_2$

### Abstract

During the carbon and low alloy steels tapping, a part of slag goes to ladle, containing high FeO and MnO content. When the liquid steel is deoxidized to bring down the oxygen activity, the slag becomes a big oxygen source and for this reason have to be also deoxidized. The previous practice used aluminum as a main deoxidant. The  $\text{CaC}_2$  addition, together with aluminum, promoted a better steel deoxidation and adequated slag conditioning to steel desulphurization in the ladle. In the previous practice, approximately 70 % of the heats needed hot metal dessulphurization before charging in converter. The practice with  $\text{CaC}_2$  addition during converter tapping and ladle furnace treatment was adopted. As a result, the  $\text{CaC}_2$  use decrease about 98% the hot metal dessulphurization need in our hot metal pre-treatment station. The final sulphur contents reached low values bellow 40 ppm, values who attended the sulphur specification range for this steels grades, who is 60 ppm maximum. In addition, a increase in the alloy yield ( FeSi, FeCr ) and quality was observed.

**Key word:** Deoxidization; Desulphurization in the ladle;  $\text{CaC}_2$ .

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao XXXIX Seminário de Aciaria – Internacional, 12 a 16 de maio de 2008, Curitiba, PR, Brasil

<sup>2</sup> Engenheiro Materiais, Assistente Técnico Aciaria aços elétricos – AcellorMittal Timóteo.

<sup>3</sup> Supervisor Técnico Aciaria Aços Elétricos – AcellorMittal Timóteo.

<sup>4</sup> Analista Técnico Aciaria Aços Elétricos – AcellorMittal Timóteo

<sup>5</sup> Engenheiro Metalurgista, Gerente de Elaboração Aciaria Aços Elétricos – AcellorMittal Timóteo

<sup>6</sup> Assistente Técnico Aciaria Aços Elétricos – AcellorMittal Timóteo

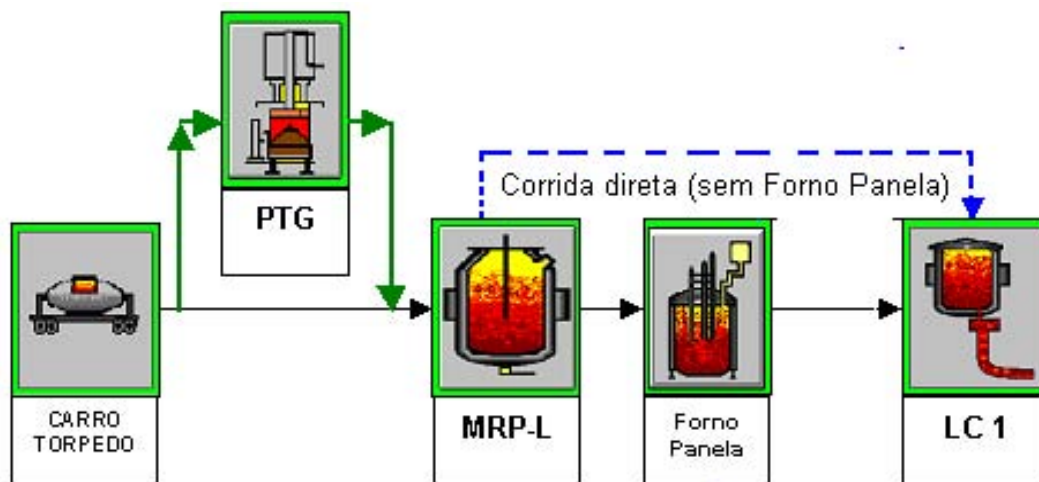
<sup>7</sup> Engenheiro Metalurgista, Assistente Técnico Aciaria Aços Elétricos – AcellorMittal Timóteo

<sup>8</sup> Engenheiro Metalurgista, Gerente Aciaria Aços Elétricos – AcellorMittal Timóteo

## 1 INTRODUÇÃO

O fluxo de produção dos aços carbono e ligados na fase de elaboração foi desenvolvido para atender os requisitos de composição química (Figura 1). O fluxo iniciava no PTG (Pré-Tratamento de Gusa) com uma dessulfuração profunda do gusa, trazendo o enxofre abaixo de 0,006% que era a faixa máxima adotada então. O fluxo PTG era sempre utilizado quando o teor de enxofre do gusa fosse maior que 0,005%, objetivando 0,005%. Isto era necessário devido ao baixo poder dessulfurante da escória na panela (escória e aço com um grau menor de desoxidação).

No processo MRP-L (*Metal Refining Process with Lance*) é realizada a conversão de gusa líquido em aço com a adição de sucatas e fundentes com o sopro de oxigênio por uma lança de topo. Neste processo o teor de carbono é reduzido de 4% para teores dentro da especificação (0,01% a 0,70%) dependendo do tipo de aço em produção, assim como ocorre a desfosforação e redução dos teores de manganês e silício.



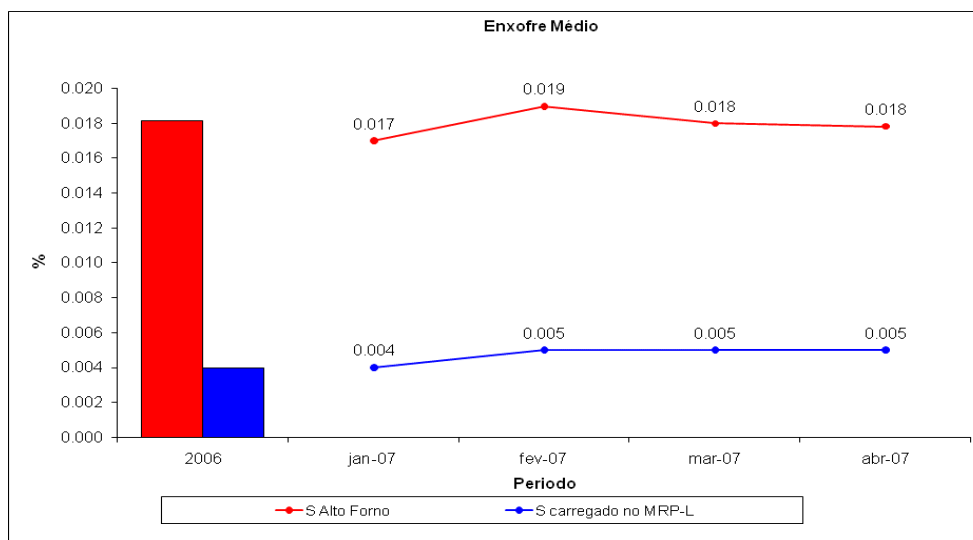
**Figura 1** - Fluxo de produção para os aços Carbono e ligados

Durante o processo no convertedor forma-se, normalmente, uma escória oxidada. Entretanto, na etapa de refino secundário do aço é necessário que se tenha uma escória redutora na panela, normalmente obtida quando são realizadas as adições de ligas durante e após o vazamento. A escória que passa do convertedor para a panela atua como uma camada protetora, ajudando na retenção do calor e contra a absorção de nitrogênio, oxigênio e hidrogênio oriundos da atmosfera. Porém existem problemas associados à escória do forno, pois ela contém óxido de ferro e outros óxidos que são facilmente redutíveis pela adição de ferro ligas, que implica num menor rendimento das ligas adicionadas.

Aliado as perdas pelo baixo rendimento de ligas, havia a necessidade de dessulfuração do gusa na estação PTG em aproximadamente 70% das corridas, objetivando teor de enxofre no gusa menor ou igual a 0,005% (Figura 2), antes do carregamento no convertedor MRP-L. Isto impactava em aumento do tempo e custo, como pode ser visto na Tabela 1.

**Tabela 1:** Consumo no PTG por tonelada de aço dessulfurado

Tempo de processo	40 - 60	min.
Consumo de agente dessulfurante	10,0	kg/t
Consumo de energia	30,6	kWh/t
Consumo de Nitrogênio	6,8	m <sup>3</sup>
Consumo de lanças	0,05	unid.
Revestimento da panela	0,3	kg/t
Análise espectrométrica	2,0	unid.



**Figura 2.** Enxofre médio do alto forno x enxofre médio após dessulfuração no PTG.

Em função da busca da boa correlação entre tempo, qualidade e principalmente baixos custos nos processos metalúrgicos, têm-se usado recentemente nas siderúrgicas  $\text{CaC}_2$  (carbureto de cálcio) como agente desoxidante e dessulfurante da escória. Através de pesquisa bibliográfica, do intercâmbio técnicos com outras aciarias e contato com um fornecedor nacional, desenvolveu-se na Aciaria da ArcelorMittal Timóteo, o uso de carbureto de cálcio como dessulfurante na panela, eliminando a necessidade de dessulfuração do gusa anteriormente na estação no PTG, além dos ganhos com maior rendimento de ligas, tais como FeSi, FeMn, FeTi, FeCr.

## 2 ANÁLISE DA VIABILIDADE DA UTILIZAÇÃO DO $\text{CaC}_2$

A dessulfuração na panela está ligada diretamente a uma boa desoxidação do aço, que ocorre durante e após o vazamento na panela através da ocorrência de reações e formação de produtos gasosos ou sólidos a partir da adição de ligas ou insumos.

### 2.1 Desoxidação com Produto Gasoso

O único produto gasoso de desoxidação que apresenta importância é o monóxido de carbono, e, por isso, a desoxidação pelo carbono é profundamente alterada por variações na pressão parcial deste gás, conforme mostra a expressão oriunda do equilíbrio de carbono e oxigênio dissolvido no aço.<sup>(1)</sup>

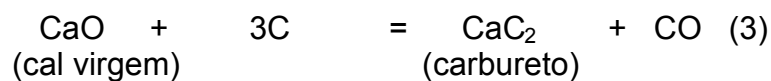


$$\ln(\%C \cdot \%O) = -\frac{2693}{T} - 4,771 + \ln \frac{P_{CO}}{f_C \cdot f_O} \quad (2)$$

## 2.2 Desoxidação com Produto Sólido e Gasoso

### 2.2.1 Carbureto de cálcio (CaC<sub>2</sub>)

O carbureto de cálcio comercial é produzido a partir da cal (CaO) e carbono em fornos a arco elétrico em temperaturas de 1.800°C a 2.000°C. Esta é uma reação fortemente endotérmica que termina próxima de completar seus 80% de transformação. Os remanescentes primários desta transformação são o CaO, somados com traços de pequenas quantidades de SiO<sub>2</sub>, MgO, FeO e SiC.<sup>(2)</sup>

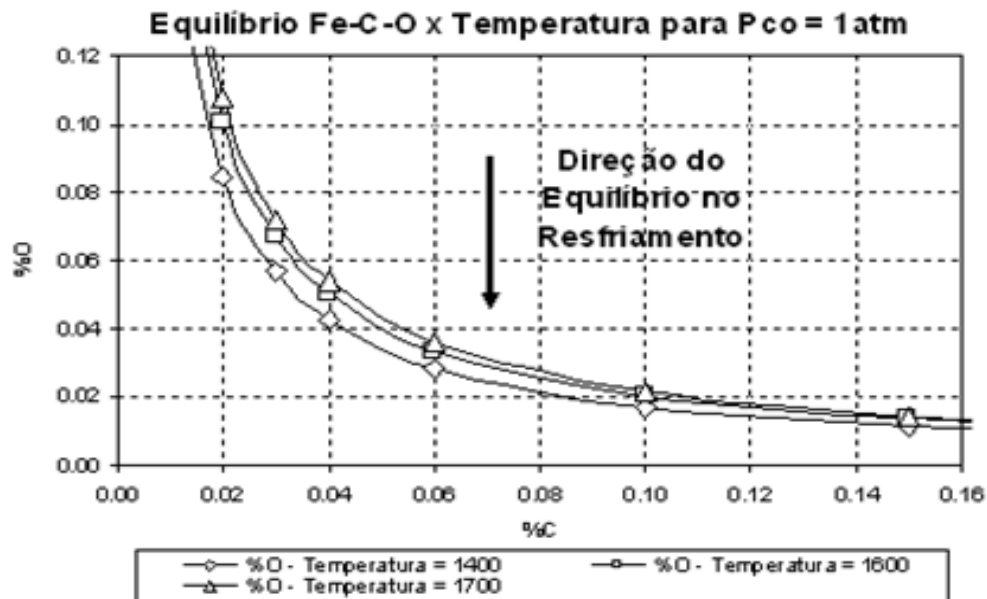


As quantidades de CaO e CaC<sub>2</sub> contidas no produto (CaC<sub>2</sub>), determinam seu ponto de fusão normalmente na faixa de 1.700°C a 2.300°C. O produto após a fusão é então resfriado, britado (às vezes moído), classificado e finalmente envazado, possibilitando que as reações de redução sejam viabilizadas nas temperaturas existentes no forno. Sendo o carbureto de cálcio adicionado sólido no aço e a reação de redução na escória CaC<sub>2</sub>-FeO ocorre na interface CaC<sub>2</sub>/escória, em função da diferença de densidade entre o carbureto de cálcio e o aço (carbureto 2,3g/cm<sup>3</sup> e aço cerca de 7,6g/cm<sup>3</sup>), mesmo quando adicionado durante o vazamento, o carbureto flutua, ficando na interface aço-escória. Para esta reação o CaC<sub>2</sub> contido e, a distribuição dos tamanhos das partículas afetam a viscosidade, sendo um dos fatores importantes na determinação da cinética e eficiência da reação.

A viscosidade da escória controla a absorção de inclusões, além de controlar a eficiência da redução de óxidos através da adição de CaC<sub>2</sub>. A taxa de difusão de FeO e MnO é primeiramente controlada pela viscosidade da escória. Quando o carbureto de cálcio reduz os óxidos de ferro e de manganês contidos na escória, CaO e CO são produzidos. A taxa inicial de formação de CO depende primeiramente da quantidade de FeO e da composição da escória, ou seja, da viscosidade da escória e da atividade de FeO. Com a reação de redução, a formação de CO, ocasiona uma espumação da escória e um aumento da viscosidade aparente. Esta espumação é um indicador do progresso das reações de redução. O monóxido de carbono gerado durante as reações de redução, através da adição de CaC<sub>2</sub>, pode ter um efeito prejudicial, o qual ocorre quando sua formação é excessiva, fazendo com que a escória formada transborde da panela, o que pode ser causado devido a alta viscosidade da escória, tensões superficiais e a presença de finos sólidos em suspensão na escória.<sup>(1)</sup>

A principal fonte de óxidos de ferro e manganês é a escória do forno que passou para a panela juntamente com o aço durante a operação de vazamento. O nível de óxido de ferro na escória do forno depende do carbono de vazamento (Figura 3), assim como as condições de sopro no convertedor. Escórias com alto teor de FeO e MnO causam uma baixa recuperação das ferros ligas, desgaste excessivo de refratários na linha de escória, baixa dessulfuração, além de reduzir a qualidade do aço. Embora durante o processo de vazamento objetiva-se a eliminação total da

passagem de escória, medidas no MRP-L da ArcelorMittal Timóteo, revelam em média a passagem de aproximadamente 3 cm de escória.

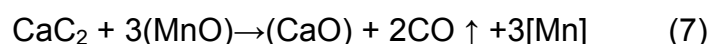
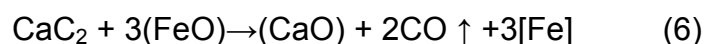


**Figura 3** - Equilíbrio Fe-C-O para diferentes temperaturas quando a Pressão de gás é constante.<sup>(3)</sup>

Complexas reações de desoxidação são usualmente preferidas para a desoxidação do aço, desde que elas reduzem a atividade termodinâmica nos compostos óxidos formados, simultaneamente com um baixo ponto de fusão dos óxidos da escória. Um número de variantes combinando os elementos clássicos C, Al, Si e Mn são usados dependendo da composição pretendida do aço produzido. Geralmente, o alumínio é um dos primeiros elemento de desoxidação usado nas siderúrgicas, apesar de apresentar um custo mais elevado e ter efeito inconveniente do subsequente produto de desoxidação formado, causando obstrução da válvula submersa no lingotamento e microporosidades no produto final, dessa forma o CaC<sub>2</sub> torna-se um produto favorável na ação de desoxidar o banho como pode ser visto nas reações (4) e (5),

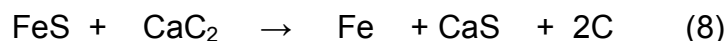


Alem da desoxidação do banho o carbureto de cálcio reage simultaneamente com os óxidos presentes na escória da panela de tal maneira que consegue reduzir o óxido de ferro e o óxido de manganês conforme as reações químicas (6) e (7)



O óxido de cálcio formado pelas reações aumenta a basicidade da escória. Adicionalmente, o gás formado provoca uma espumação da escória, o que pode aumentar a eficiência energética e diminuir o consumo de eletrodos no forno panela. Como consequência da boa redução da escória (menor o somatório de FeO e MnO), alta basicidade (saturada em CaO), boa lfluidez e volume, aliado a uma forte

agitação (intensidade e tempo suficiente), favorece a eficiência da reação de dessulfuração na panela através da seguinte reação química (8):



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Com o objetivo de garantir a dessulfuração dos aços carbono e ligados e reduzir o consumo de ligas, com base em experimentos preliminares, foi adotado a prática de adição de 0,75kg/(t.de aço) de  $\text{CaC}_2$  na etapa de vazamento do aço na panela e 0,25 kg/(t de aço) de  $\text{CaC}_2$  durante o processo no forno Panela. A granulometria do carbureto de cálcio utilizada foi de 4 mm a 10 mm para as adições na panela após o vazamento do convertedor e 0 mm a 4 mm para as adições no forno panela. Durante a realização dos testes foram acompanhados e medidos o consumo de ferroligas, o teor de óxido de ferro na panela, e o índice de dessulfuração e rendimento de ligas para cada corrida.

Como ponto de partida para se estabelecer o melhor procedimento para a adição do  $\text{CaC}_2$  baseou-se na experiência relatada pela Gerdau Barão de Cocais,<sup>(4)</sup> sendo adicionado 0,375kg/t de aço no início do vazamento e 0,375kg/t de aço após adições na panela.

Como forma de segurança, foi determinado o uso de  $\text{CaC}_2$  em sacolas plásticas de 10kg armazenados em tambores de 200l, sobre paletes de madeira (Figura 4).



Figura 4 – Armazenamento do  $\text{CaC}_2$ .

A partir dos bons e rápidos resultados iniciais obtidos determinou-se que a dessulfuração do gusa na estação PTG, só aconteceria se o enxofre do gusa estivesse maior que 0,035%.

Para corridas consideradas diretas, rota MRP-L – Lingotamento contínuo (sem a utilização do Forno Panela), adotou-se a prática da divisão em partes iguais do  $\text{CaC}_2$  adicionados no início e no final das adições da panela.

Para monitoração e análise dos resultados obtidos, a partir das várias corridas experimentais realizadas, foram retiradas amostra de escória na panela, nas diversas situações praticadas, ou seja em corridas com adição de ligas convencional sem adição de  $\text{CaC}_2$  e em corridas com adições de ligas combinadas com  $\text{CaC}_2$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Antes do uso do  $\text{CaC}_2$ , os aços carbono e ligados eram dessulfurados para valores iguais ou inferiores a 0,005%, antes do carregamento no convertedor MRP-L, para garantir o nível baixo de enxofre final nestes aços. Conforme pode-se perceber na Figura 5, a partir do uso de  $\text{CaC}_2$  na aciaria da AcelorMittal Timóteo, deixou-se de dessulfurar o gusa para produção destes aços no PTG, passando a carregar o convertedor com o enxofre oriundo do Alto Forno, e mesmo aumento o percentual médio de enxofre do gusa dos alto fornos nos últimos meses, o percentual final de enxofre nestes aços sofreram ligeira diminuição, mostrando a eficiência da dessulfuração na panela.

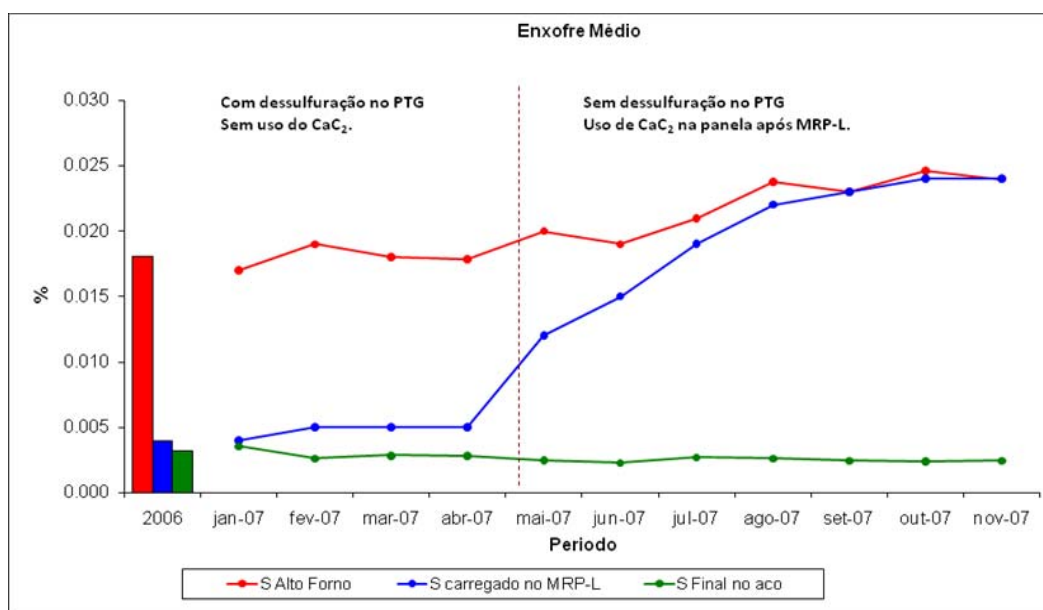


Figura 5 – Comparação entre o enxofre do Alto Forno, MRP-L e do aço antes e após o uso de  $\text{CaC}_2$ .

O enxofre final médio caiu de 0,0032% para 0,0024%, mostrando a eficiência da ação do carbureto de cálcio como agente dessulfurante (Figura 6).

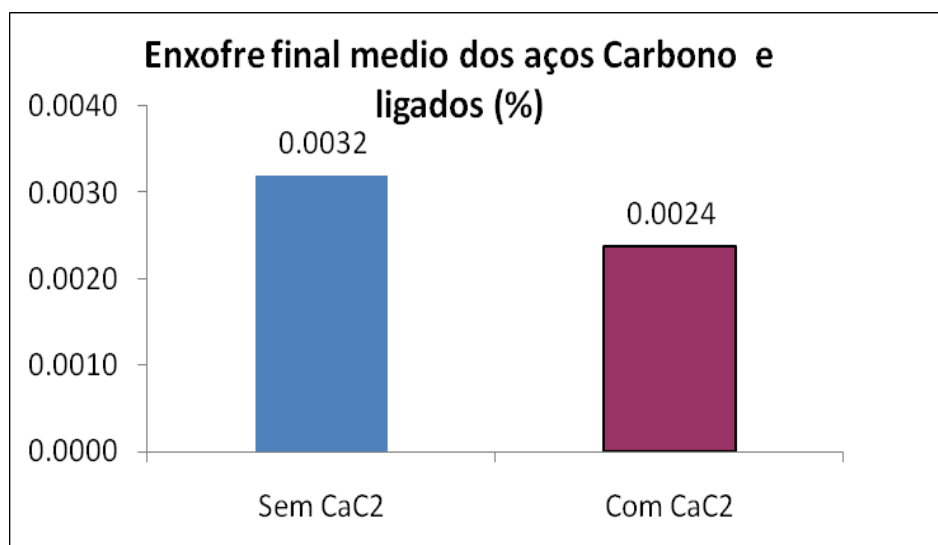
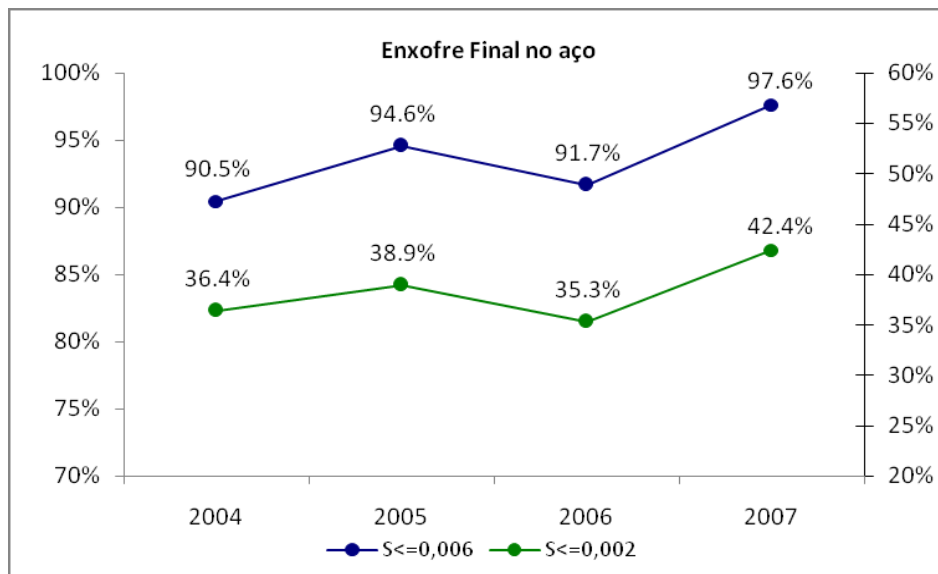


Figura 6 – Comparação entre o enxofre final no aço sem e com o uso de  $\text{CaC}_2$ .

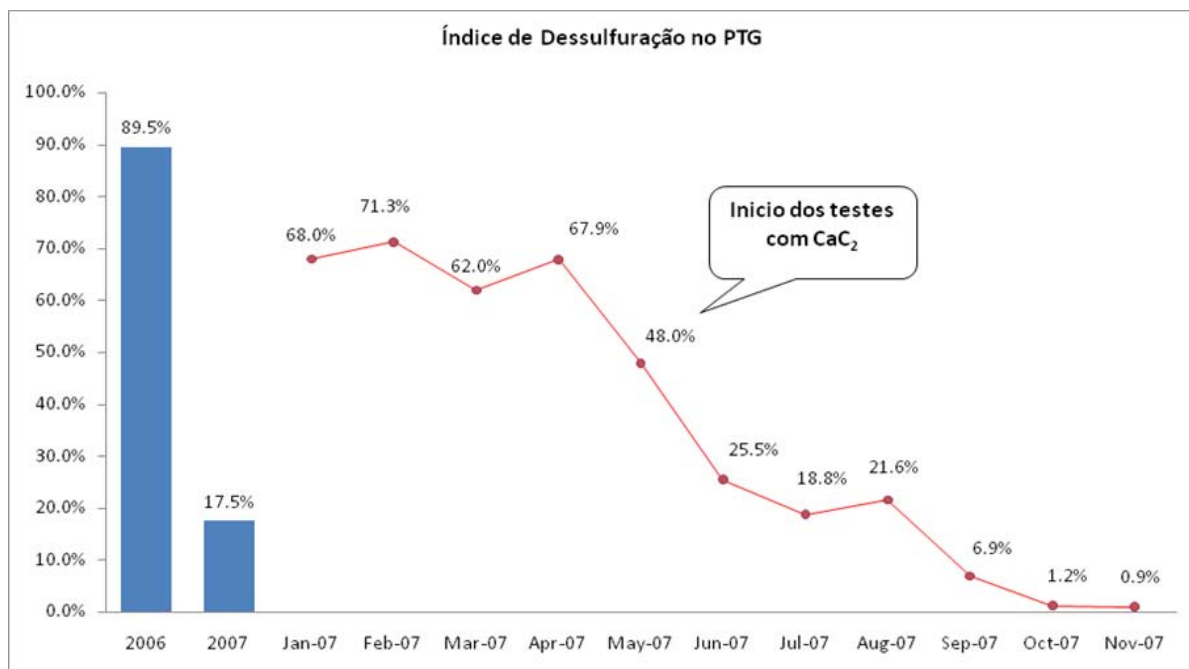


Na Figura 7, observa-se um aumento no percentual de  $S \leq 0,006\%$  (60ppm) e  $S \leq 0,002\%$  (20ppm), após o uso de  $\text{CaC}_2$  como agente dessulfurante.



**Figura 7** – Comparação entre o enxofre final no aço sem e com o uso de  $\text{CaC}_2$ .

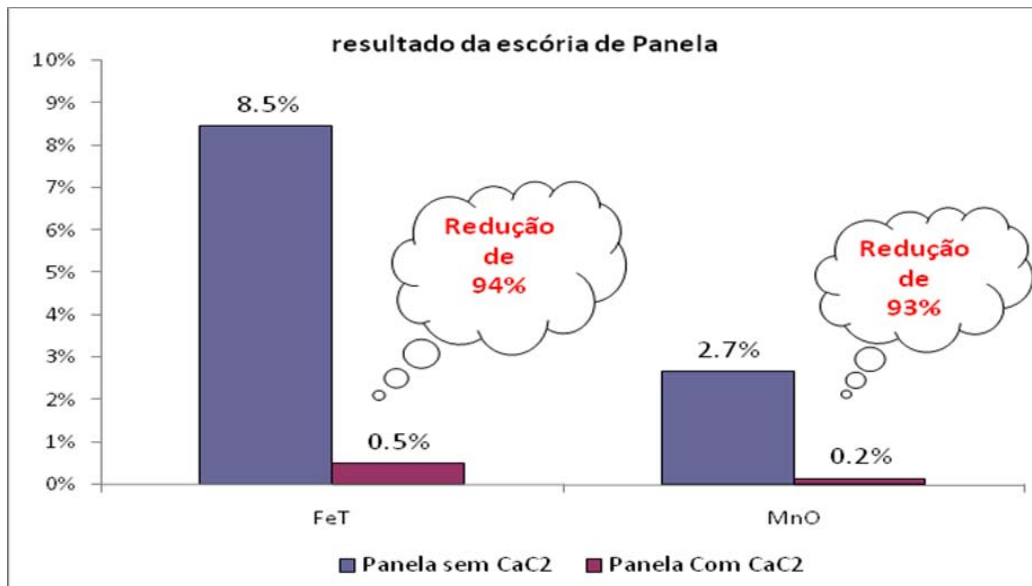
Com a garantia do baixo nível de enxofre nos aços carbono e ligados, foi possível reduzir em 98% a necessidade de dessulfurar o gusa na estação PTG, saindo de uma média inicial de aprox. 70% para 0,9%, o que pode ser verificado na Figura 8.



**Figura 8** – Índice de dessulfuração no PTG.

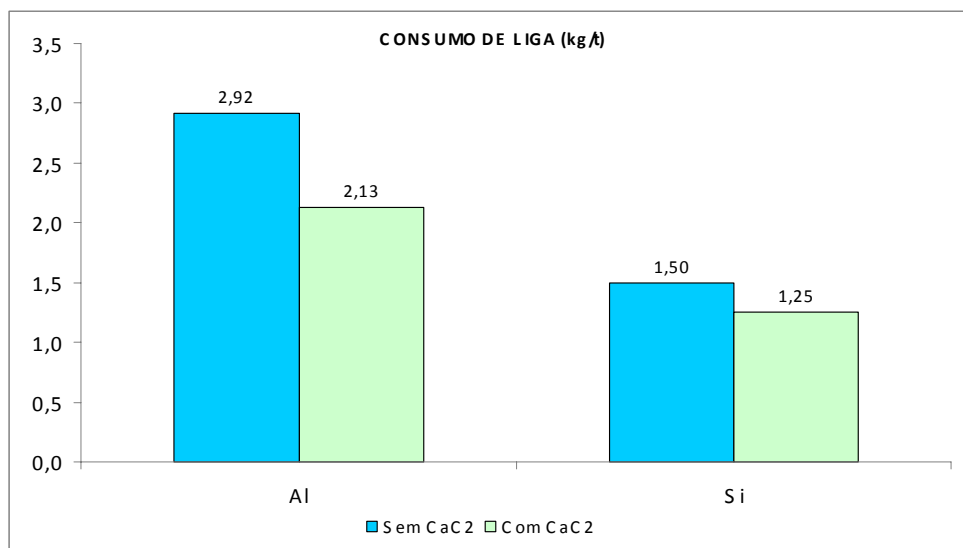
A Figura 9, mostra uma redução drástica no percentual de FeT e MnO da escória na panela quando comparada a análise da escória de panela antes e após o uso de  $\text{CaC}_2$ .





**Figura 9** – Comparação entre aços carbono P5XX (%FeT e % MnO) na escória antes e após o uso de CaC<sub>2</sub>.

À medida que desoxida a escória, aumenta o rendimento de ligas, como pode ser verificado na Figura 10.



**Figura 10** – Consumo de Al e Si nos aços P5XX antes e após o uso de CaC<sub>2</sub>.

Conforme Figura 11, é possível verificar que houve uma redução na média de inclusões do tipo Sulfeto de manganês após o uso de  $\text{CaC}_2$  como dessulfurante, o que era esperado em função da redução do teor de enxofre final no aço.

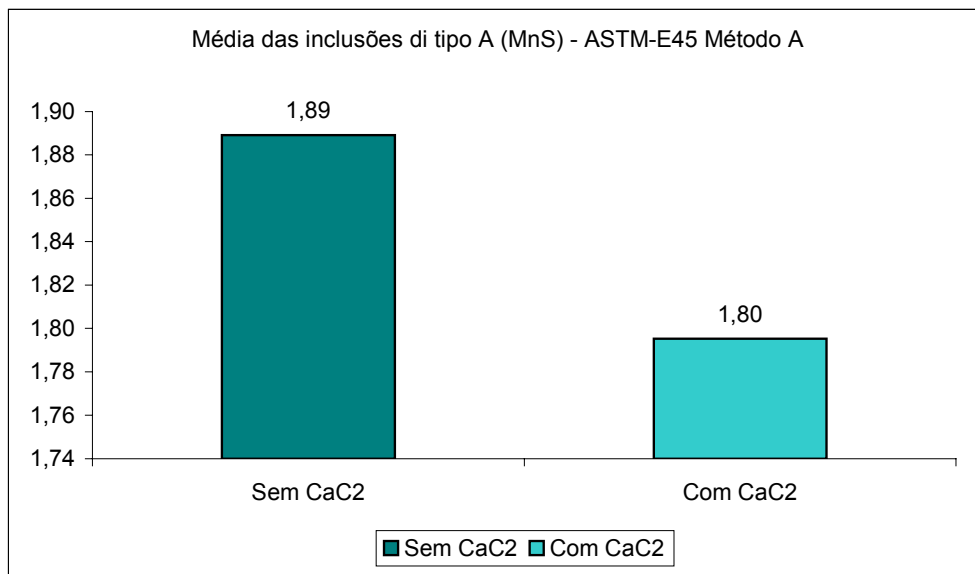


Figura 11 – Ocorrência de inclusões de MnS nos aços P5XX antes e após o uso de  $\text{CaC}_2$ .

#### 4 CONCLUSÕES

- Em função da redução de 98% da necessidade de dessulfurar os aços carbono e ligados, têm-se uma maior disponibilidade da estação PTG para a realização de tratamentos de desfosforação do gusa para os aços inoxidáveis;
- A drástica redução na necessidade de dessulfuração do gusa na estação PTG, trouxe enormes vantagens para a AcelorMittal Timóteo, como ganho de tempo e ganhos financeiros;
- A combinação de escória espumosa e homogeneização da corrida no forno panela reduzem o %FeO e o %MnO na escória de panela de aço; além de reduzir a reoxidação;
- Houve uma redução no nível de inclusões do tipo MnS para estes aços, em função da redução do teor final de enxofre;
- Houve uma redução de 94% no FeT e 93% do MnO na escória na panela;
- Toda equipe foi treinada e orientada com relação as condições de manuseio e utilização do  $\text{CaC}_2$ .

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a toda equipe da Aciaria aços elétricos e carbono da AcelorMittal Timóteo pelo envolvimento e dedicação na execução deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- 1 BRUCH, R. **Estudo termodinâmico da desoxidação do aço escória com a adição de carbureto de cálcio**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006
- 2 FAULRING, G.  $\text{CaC}_2$  reduction of furnace slag. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL DE DESSULFURAÇÃO E CONTROLE DE INCLUSÕES, 1997, . Volta Redonda, RJ. p.363-369.
- 3 CAMPOS, V.F. **Tecnologia de fabricação do aço líquido**: fundamentos. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1980.
- 4 MAIA, B. T., MONTEIRO, F. L., MENEZES, G., SOUZA, H. G., CARVALHO, N. J. Implantação da desoxidação do aço durante o vazamento com uso de carbureto de cálcio. In: SEMINÁRIO DE ACIARIA - INTERNACIONAL, 37., 2006. São Paulo: ABM, 2006. p.308-16