



## PROCESSO DE DESFOSFORAÇÃO DO FERRO-GUSA EM PANELA APLICADO NA SIDERÚRGICA IBIRAÇU<sup>1</sup>

Edson Siqueira Nunes<sup>2</sup>

Elsomar Biancardi Guimarães de Oliveira<sup>3</sup>

Terencio Costa da Silva<sup>4</sup>

Terencio Costa da Silva Filho<sup>5</sup>

José Roberto de Oliveira<sup>6</sup>

### Resumo

O objetivo deste trabalho é apresentar o processo de desfosforação realizado em panela para o refino do ferro-gusa a partir de uma mistura desfosforante de dolomita e finos de minério. A quantidade de cada material foi calculada a partir da análise química do ferro-gusa no canal de corrida, sendo que logo após o início do vazamento do gusa na panela ocorre a adição do mistura desfosforante e injeção de nitrogênio para promover a agitação do banho. Após o processo de desfosforação, foram feitas análises química do ferro-gusa e o teor de fósforo passou de 0,070 para 0,023.

**Palavras-chave:** Desfosforação; Pré-tratamento; Ferro-gusa.

### UTILIZATION OF MARBLE WASTE AND FINE STEEL SLUDGE IN THE DEPHOSPHORIZATION OF HOT METAL

### Abstract

The aim of this paper is to present the process of dephosphorization held in pot for the refining of hot metal from a mixture of dolomite and dephosphorizer ore fines. The amount of each material was calculated from the chemical analysis of hot metal in the channel race, and soon after the start of the pouring of hot metal in the pan is the addition of the mixture dephosphorizer and nitrogen injection to promote agitation of the bath. After the process of dephosphorization, chemical analysis was made of pig iron and phosphorus content increased from 0.070 to 0.023.

**Key words:** Dephosphorization; Pretreatment; Pig iron.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 42º Seminário de Aciaria – Internacional, 15 a 18 de maio de 2011, Salvador, BA, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Químico. Aluno do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do IFES, Vitória, ES- snunes@ifes.edu.br

<sup>3</sup> Engenheiro Metalurgista. Aluno do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do IFES, Vitória, ES- eoliveira@ifes.edu.br

<sup>4</sup> Gerente de Produção, Siderúrgica Ibiraçú S/A

<sup>5</sup> Técnico em Qualidade, Siderúrgica Ibiraçú S/A

<sup>6</sup> Professor Doutor e Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais – IFES-jroberto@ifes.edu.br



## 1 INTRODUÇÃO

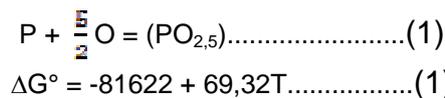
O processo de desfosforação do ferro-gusa durante a fabricação do aço no Brasil é realizada comumente junto com a dessiliciação e a descarburagem. Todas estas etapas são efetuadas numa só operação, na maioria dos casos, no convertedor LD. Algumas usinas japonesas já incorporaram etapas para a redução do silício e do fósforo como operações de refino prévio do ferro-gusa, assim como a Siderúrgica Ibiraçú, tendo como resultado uma condição de valor agregado ao seu produto.

Para a desfosforação do ferro-gusa líquido realizado no pré-tratamento de gusa, podem ser utilizados como desfosforantes: uma fonte de oxigênio, que para o presente trabalho é fornecida por finos de minério; e outra fonte de cal (CaO), que é fornecida pela dolomita. A realização da desfosforação no pré-tratamento de gusa gera menos escória.<sup>(1,2)</sup>

Este trabalho, portanto, objetiva descrever tal tratamento apresentando os resultados obtidos em um grupo de corridas.

### 1.1. Desfosforação no Pré-Tratamento de Ferro-Gusa

A etapa de desfosforação do ferro-gusa ou do aço ocorre na interface metal-escória e pode ser expressa como segue:<sup>(3,4)</sup>



Para a reação (1) no equilíbrio e a 1.450°C (temperatura (T) média inicial usual de desfosforação do ferro-gusa) o valor da constante de equilíbrio, k, pode ser expressa pela equação (2) como segue:

$$\ln k = -\Delta G^\circ / RT \dots \dots \dots (2)$$

onde o valor de k é aproximadamente  $1,59 \times 10^{-05}$ , o que fornece um valor de  $a_{PO_{2,5}}$  (atividade de equilíbrio do  $PO_{2,5}$  na escória) próximo de  $5,03 \times 10^{-14}$ . Sendo o valor de atividade de equilíbrio do  $PO_{2,5}$  para a reação (1) muito pequeno, não haverá condições termodinâmicas de ocorrer, ou, ocorra para valores desprezíveis do  $PO_{2,5}$  formado.

Baseado no equacionamento acima faz-se necessário uma escória com altos teores de CaO para que se possa reduzir a atividade do  $PO_{2,5}$  formado, mantendo-o com valores abaixo do equilíbrio, permitindo que a desfosforação ocorra. Quanto mais baixa a atividade do  $PO_{2,5}$  na escória, maiores teores de fósforo podem ser removidos do metal.

Sobandi, Katayama e Momono<sup>(5)</sup> apresentam a seguinte equação (3) para o cálculo do coeficiente de atividade do  $PO_{2,5}$ ,  $\gamma_{PO_{2,5}}$ :

$$\log \gamma_{PO_{2,5}} = -2,59\{(\%CaO) + 0,33(\%MnO) + 0,55(\%MgO) - 0,90(\%Fe_tO) - 0,77(\%PO_{2,5})\} / (\%SiO_2) + 1400 / T - 5,75 \dots \dots \dots (3)$$

De acordo com Sobandi, Katayama e Momono<sup>(5)</sup> quanto maior a concentração de CaO na escória, menor será o coeficiente de atividade do  $PO_{2,5}$ , favorecendo a reação (1).



O mecanismo de desfosforação<sup>(6,7)</sup> pode ser descrito afirmando-se:

- Ocorre formação do  $\text{PO}_{2,5}$ ;
- Fixação na fase  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  da escória;
- Formação do composto  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ .

Desta maneira as melhores condições termodinâmicas para que a desfosforação ocorra são encontradas quando esta etapa é realizada no pré-tratamento de ferro-gusa,<sup>(8)</sup> pois neste estágio encontram-se as condições ideais para o pré-tratamento, que são:

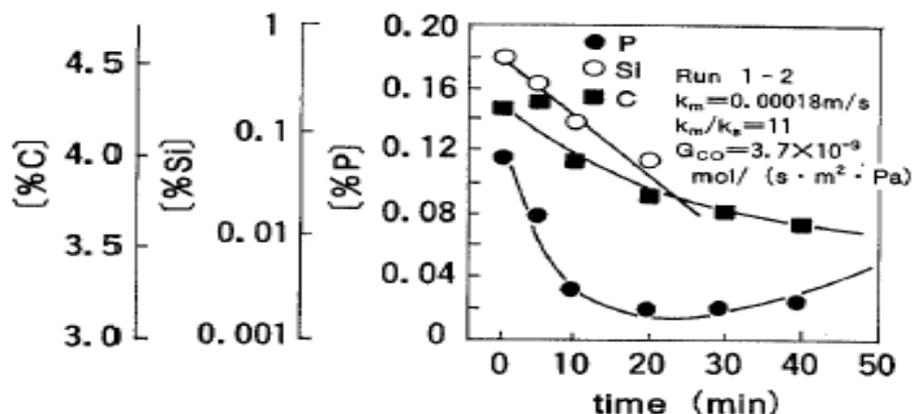
- Baixas temperaturas do gusa ( $1.300^\circ\text{C}$  a  $1.400^\circ\text{C}$ );
- Altos teores de carbono (C) em torno de 4,2% no ferro-gusa, o que aumenta a atividade do fósforo.<sup>(9)</sup> Segundo os autores, para teores de carbono abaixo de 2%, a influência do carbono na atividade do fósforo não é tão acentuada.

Segundo Hino et al.,<sup>(10)</sup> em termos de termodinâmica, a reação de desfosforação se torna mais eficiente à medida que a temperatura do metal quente diminui. Narita et al.<sup>(11)</sup> verificaram também que a influência da temperatura na desfosforação é grande, beneficiando o processo sempre que temperaturas mais baixas são utilizadas.

Em função destes fatores, a desfosforação quando realizada na etapa de pré-tratamento de gusa, têm uma maior eficiência termodinâmica e permite a obtenção de menores teores de fósforo (P) no gusa líquido. Por estes motivos, várias empresas japonesas (entre elas a Nippon Steel, NKK Corporation, JFE Steel Corporation, Sumitomo Metal) realizam não somente a desfosforação, mas como também a dessiliciação, além da dessulfuração na etapa de pré-tratamento de gusa.<sup>(2)</sup> Segundo os autores, ocorre a redução de 25% na geração de escória (aproximadamente 80 kg/tonelada de aço), com relação aos processos onde há somente a etapa de dessulfuração no pré-tratamento de gusa.

Em algumas plantas, primeiramente a etapa de dessiliciação é realizada de forma que a desfosforação possa ocorrer com um pequeno volume de escória básica, esta proveniente da etapa de descarburização.

Mukawa e Mizukami<sup>(12)</sup> estudaram a desfosforação com equipamentos de escala laboratorial e industrial. A figura 1 mostra um exemplo de dados obtidos em escala laboratorial com 0,5 kg de ferro gusa:



**Figura 1.** Comportamento dos elementos no metal quente. As linhas sólidas indicam os resultados calculados pelos autores.<sup>(12)</sup>

A Tabela 1 mostra a composição e peso dos fluxos utilizados no experimento, segundo os autores:



**Tabela 1.** Composição e peso dos fluxos utilizados para o experimento de Mukawa e Mizukami<sup>(12)</sup>

Escala (kg)	[Si] destinado	Composição do Fluxo (% em massa)				Peso Total (kg)	Basicidade destinada	Nº do experimento
		CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>			
0,5	0,0	27,0	13,5	48,5	11,0	0,0438	1,93	1
	0,3	20,5	3,2	72,2	4,1	0,0487	1,76	2

Esses fluxos para os experimentos 1 e 2 são uma mistura em pó, de grau reagente, preparadas mecanicamente. A quantidade de CaO foi determinada a partir da relação (%CaO)/(%SiO<sub>2</sub>) e da basicidade da escória para atingir valores entre 1,7 e 2.

A empresa Siderúrgica Ibirapu, localizada no município de João Neiva – ES utiliza uma mistura desfosforante com dolomita e finos de minério de ferro, reduzindo o teor de fósforo, no tratamento do ferro-gusa, de 0,07 para 0,023%.

O processo de desfosforação na empresa ocorre após o alto-forno de pequeno porte (150 m<sup>3</sup> de volume útil) com posterior tratamento do ferro-gusa em uma panela de aproximadamente 30 toneladas de capacidade. O combustível utilizado no alto-forno resume-se a carvão vegetal de reflorestamento, e minério de ferro, fornecido pela Vale s/a.

Sua produção gira em torno de 300 toneladas/dia, divididos em 12 bateladas, e tem como principais clientes o mercado Norte Americano e o Chileno.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a elaboração deste trabalho foram desenvolvidas as seguintes etapas:

- caracterização dos materiais desfosforantes;
- acompanhamento das corridas;
- realização das análises das corridas selecionadas; E
- análise dos resultados.

### 2.1 Caracterização dos Materiais

As caracterizações dos materiais utilizados neste trabalho foram divididas em análises granulométricas e químicas do:

- minério de ferro; e
- dolomita.

Sendo que para os finos será considerada a composição química do minério.

Para o ensaio da determinação de composição granulométrica da dolomita, foram inicialmente secos os materiais em uma estufa e quarteados. Em seguida, foi separado 1 kg do material, que foi encaminhado a um peneirador para a realização das análises. O tempo de permanência dos materiais no peneirador foi aproximadamente 20 minutos e a sequência de peneiras utilizadas para a separação granulométrica foi: 10 mm; 20 mm; 30 mm e 40 mm.

Para a análise granulométrica do minério, partiu-se de uma amostra de 10 kg, que foi encaminhado a um peneirador para a realização das análises. O tempo de permanência dos materiais no peneirador foi de aproximadamente 30 minutos e a sequência de peneiras utilizadas para a separação granulométrica foi: 6,3 mm; 10 mm; 12,5 mm; 16 mm e 19 mm.



Para a caracterização química dos materiais foi utilizado o método de via úmida.

### 2.3. Acompanhamento das Corridas

Foram acompanhadas 12 corridas, com as análises de Si, P, Mn, S, e C além de 10 corridas com valores de P inicial e final bem como a massa de desfosforante e tempo de sopro com oxigênio.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Análises Químicas

#### 3.1.1 Análise química da dolomita

A análise química apresentada na Tabela 2 apresenta uma composição favorável a desfosforação<sup>(1,2)</sup> devido ao seu teor de CaO.

Tabela 2. Análise química da dolomita

Componente	Porcentagem (%)
CaO	39,79%
MgO	10,20%
CaCO <sub>3</sub>	29,66%
MgCO <sub>3</sub>	13,22%
SiO <sub>2</sub>	1,99%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,28%
Outros	0,86%
<b>Total</b>	<b>100%</b>

#### 3.1.2 Análise Química do minério de ferro

A Tabela 3 apresenta os resultados das análises químicas do minério de ferro fornecido à Siderúrgica Ibrapó.

Tabela 3. Análise química do minério de ferro

Componente	Porcentagem (%)
Fe	67.200
SiO <sub>2</sub>	1.640
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.860
CaO	0,028
MgO	0,021
P	0,073
Mn	0,032
TiO <sub>2</sub>	0,073
PPC*	0,840
H <sub>2</sub> O	2,350

\*PPC- perdas por calor



### 3.2 Análises Granulométricas

#### 3.2.1 Análise Granulométrica dolomita

A Tabela 4 demonstra a classificação granulométrica da dolomita, utilizada pela siderúrgica em seu processo de desfosforação.

**Tabela 4.** Análise granulométrica da dolomita

Peneiras (mm)	Peso (gramas)	Porcentagem (%)
> 40	143,00	14,300
30 – 40	98,45	9,845
20 – 30	257,55	25,755
10 – 20	418,00	41,800
< 10	83	8,300

A maior parte do material desfosforante está compreendida na faixa entre 10 mm a 30 mm, o que não é ideal para esta operação, pois partículas menores de 1 mm a 3 mm aumentariam a área de contato da dolomita com o banho favorecendo por consequência a desfosforação.

#### 3.2 Análise Granulométrica do Minério de Ferro

A Tabela 5 apresenta os resultados das análises químicas do minério de ferro fornecido à Siderúrgica Ibiracú.

**Tabela 5.** Análise granulométrica do minério de ferro

Peneiras (mm)	Peso (gramas)	Porcentagem (%)
> 6.3	1880	18,800
6.3	2780	27,800
10	2260	22,600
12,5	1980	19,800
16	960	9,600
19	140	1,400

### 3.3 Resultados das Análises das Corridas

Após acompanhamento das corridas apresentado na Tabela 6, foi elaborada a Figura 2, que apresenta o comportamento do teor de fósforo para cada corrida antes e após o pré-tratamento.

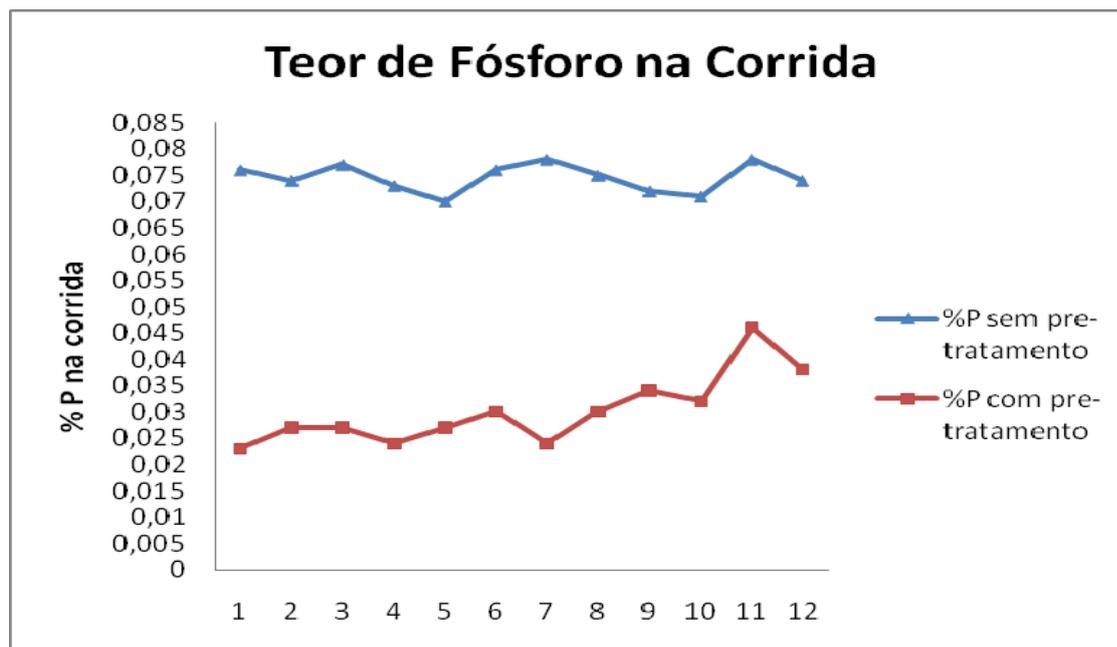


**Tabela 6.** Análises de % da composição do gusa antes e após o tratamento em panela

Corrida	%Si		%Mn		%P		%S		%C		Massa Desfosforante kg	Massa de gusa (kg)
	inicial	final	Inicial	final	inicial	final	inicial	final	inicial	final		
1	0,22	0,05	0,066	0,018	0,076	0,023	0,019	0,008	4,37	4,31	1250	19.280
2	0,2	0,07	0,06	0,026	0,074	0,027	0,014	0,008	4,35	4,39	1250	19.820
3	0,18	0,06	0,064	0,013	0,077	0,027	0,017	0,01	4,38	4,45	1000	16.950
4	0,14	0,07	0,053	0,013	0,073	0,024	0,019	0,008	4,32	4,38	1000	23.440
5	0,16	0,05	0,06	0,013	0,07	0,027	0,022	0,01	4,39	4,35	750	19.650
6	0,1	0,06	0,065	0,009	0,076	0,03	0,017	0,008	4,36	4,49	750	23.470
7	0,08	0,08	0,048	0,009	0,078	0,024	0,014	0,006	4,3	4,37	1000	20.490
8	0,15	0,08	0,055	0,026	0,075	0,03	0,017	0,006	4,38	4,2	500	24.320
9	0,16	0,05	0,05	0,026	0,072	0,034	0,014	0,01	4,34	4,25	750	22.110
10	0,23	0,06	0,066	0,018	0,071	0,032	0,01	0,008	4,38	4,39	750	22.040
11	0,2	0,08	0,062	0,031	0,078	0,046	0,017	0,01	4,35	4,42	500	21.860
12	0,22	<b>0,08</b>	0,066	0,031	0,074	0,038	0,01	0,006	4,34	4,4	750	19.730

Sendo que a dosagem de dolomita para as corridas apresentadas na Tabela 6, é pré estabelecida com base nos teores de silício e fósforo contidos nas amostras de ferro-gusa de cada corrida anterior, esta massa varia de 500 kg a 1.250 kg de um combinado de 50% de dolomita e 50% finos de minério como pode ser visualizado na Tabela 6.

Ao verificarmos os resultados obtidos na Figura 2, é possível compará-lo com resultados laboratoriais,<sup>(12)</sup> verificando a eficiência dos resultados obtidos.



**Figura 2.** Comparativo entre as corridas com e sem desfosforação em panela.

É importante deixar claro que mesmo através de diferentes misturas, a quantidade de dolomita irá variar segundo o teor de silício e do fósforo da corrida imediatamente anterior e a massa de desfosforante utilizada será sempre dolomita e finos de minério com teor de 50% cada.



### 4 CONCLUSÃO

Para as condições do presente trabalho pode-se concluir que, com a utilização da mistura desfosforante no pré tratamento do gusa, o fósforo baixou de teores em torno de 0,07% para 0,03%; com uma redução do quantitativo de fósforo em torno de 50% (média), o que está de acordo com os vários autores<sup>(1,2,13,14)</sup> que propõem o pré tratamento do gusa com a metalurgia de panela.

A granulométrica da dolomita utilizada deve ser reduzida, o que poderá reduzir a massa da mesma, e também a massa de escória gerada.

### REFERÊNCIAS

- 1 NOMIYAMA, H. et al. Study of optimum silicon content between iron making and steel making process on the hot metal pretreatment. **ISIJ International**, v. 46, no. 53, p. 1738-1745, 1993.
- 2 KITAMURA, S.Y.; YONEZAWA, K.; SASAKI, N. Improvement of Reaction Efficiency in Hot Metal Dephosphorisation. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 29, no. 2, p. 121-124, 2002.
- 3 The making and treating of steel. Pag. 388-391. United States Steel, 1957.
- 4 A. TAGAYA, F., TSUKIHASHI and N. SANO. Determination of the Standard Gibbs Energies of the formation of  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ . **Transactions of the ISIJ**, July, 1991.
- 5 SOBANDI, A.; KATAYAMA, H. G.; MOMONO, T. Activity of Phosphorus Oxide in  $\text{CaO-MnO-SiO}_2\text{-PO}_{2,5}\text{-MgO,Fe}_2\text{O}_3$  Slags. **ISIJ International**, v. 38, no. 8, p. 781-788, 1998.
- 6 Shin-ya KITAMURA, Shinya SAITO, Keita UTAGAWA, Hiroyuki SHIBATA and David G. C. ROBERTSO. Mass Transfer of  $\text{P}_2\text{O}_5$  between Liquid Slag and Solid Solution of  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  and  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ . **ISIJ International**, v. 49, no. 12, p. 1838-1844, 2009.
- 7 Ken-ichi SHIMAUCHI, Shin-ya KITAMURA and Hiroyuki BATA. Distribution of  $\text{P}_2\text{O}_5$  between Solid Dicalcium Silicate and Liquid Phases in  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  System. **ISIJ International**, v. 49, no. 4, p. 505-511, 2009.
- 8 LI, G.; HUMANO, T.; TSUKIHASHI, F. The Effect of  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on dephosphorization of Molten Steel by Basicity  $\text{MgO}$  Saturated  $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$  Slag. **ISIJ International**, v. 45, no. 1, p. 12-18, 2005..
- 9 WEI, P.; OHYA, M.; HIRASAWA, M.; SANO, M.; MORI, K. Estimation of Slag-Metal Interfacial Oxygen Potential in Phosphorus Reaction between  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Containing Slag and Molten Iron of High Carbon Concentration. **ISIJ International**, v. 33, no. 8, p.847-854, 1993.
- 10 HINO, Y. et al. Effect of iron oxide feeding rate and hot metal temperature on dephosphorization rate in torpedo car. **ISIJ International**. v. 45, no. 6, p. 827-834, 2005.
- 11 NARITA, K. et al. Refining behavior in dephosphorization process by injection of  $\text{CaO}$  flux (dephosphorization of hot metal and molten steel – IV), **ISIJ International**. v. 21, no. 18, p. B-353, 1981.
- 12 MUKAWA, S.; MIZUKAMI, Y. Effect of Stiring Energy and Rate of Oxigen Supply on the Rate of Hot Metal Dephosphorization. **ISIJ International**, v. 35, no.11, p. 1374-1380, 1995.
- 13 HERNÁNDEZ, Aurelio; ROMERO, Antonio; CHAVEZ, Federico; ANGELES, Miguel; MORALES, R.D. Dephosphorization and Desulfurization Pretreatment of Molten Iron with  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-FeO-Na}_2\text{O}$  Slag. **ISIJ International**, v. 38, no. 2, p.126-131, 1998.
- 14 LI, Guangqiang; HUMANO, Tasuku; TSUKIHASHI, Fumitaka. The Effect of  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on dephosphorization of Molten Steel by Basicity  $\text{MgO}$  Saturated  $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$  Slag. **ISIJ International**, v.45, no.1, p.12-18, 2005