

# USO DE RESÍDUOS NA MELHORIA DA QUALIDADE DO AÇO<sup>1</sup>

Victor Hugo da Silva<sup>2</sup>  
Natália Carolina da Silveira<sup>3</sup>  
Vinicius Lopes de Oliveira<sup>3</sup>  
Luiz Chavana Matanta<sup>4</sup>  
Gilberto Sette Bicalho<sup>5</sup>  
Paulo Santos Assis<sup>6</sup>

## Resumo

Nesta Contribuição é feito um histórico do desenvolvimento de melhoria da qualidade do aço no tocante ao fósforo na UFOP. Apresentam-se alguns dados bibliográficos sobre os fundamentos da desfosforação. É mostrada a metodologia usada para o uso de deP em uma aciaria elétrica de pequeno porte. Os resultados são mostrados de forma sumária, bem como os resultados são discutidos a luz da literatura sobre o assunto e comparando com resultados obtidos com a prática padrão da empresa. Concluiu-se: - é possível substituir 100 % de cal hidratada pelo agente desfosforante; - a taxa de desfosforação usando o briquete deP atingiu valores da ordem de 40 %, superiores aos valores obtidos com cal virgem; - existem ganhos marginais com a adoção da técnica de adição de briquete desfosforante no FEA, quais sejam: menor consumo de energia elétrica, menor desgaste de refratários, maior produtividade do FEA, menor consumo de eletrodo e possível menor consumo de eletrodos; - a possibilidade do uso de carepa adequadamente tratada, aumentando o valor agregado do resíduo gerado na siderurgia.

**Palavras-chave:** Carepa; Siderurgia; FEA; Desfosforação.

## USE OF WASTES FOR IMPROVING THE STEEL QUALITY

### Abstract

In this paper a historical development of steel quality concerning to P content given by projects made at UFOP was done. Some literature data about the fundamentals of deP were given. The methodology used in the trials in a small EAF is shown. The given results were analyzed under the literature point of view and by own comparison using housemade slag. It was concluded: - it is possible to substitute the lime used for deP of steel; the deP rate by using the deP agent reached 40 %, more than the obtained results using only lime and sodalite; there is an additional average profit by substituting lime for the synthetic slag: like less electric energy consumption; less refractory erosion; higher productivity of EAF, and possible less consumption of graphite electrodes; the possible use of appropriated treated scale mill gives more additional value in the waste generated in the steelmaking.

**Key words:** Scale mill; Steelmaking; EAF; Desphosphorization.

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

<sup>2</sup> Membro da ABM. Engenheiro da Gerdau, Ouro Branco

<sup>3</sup> Membro da ABM. Alunos de graduação da UFOP- Ouro Preto

<sup>4</sup> Membro da ABM. Engenheiro Chefe da Aciaria da Semeato, Vespasiano

<sup>5</sup> Membro da ABM. Diretor da Solvi Insumos Siderúrgicos Ltda, Timóteo

<sup>6</sup> Membro da ABM. Professor Titular da Escola de Minas, UFOP. Pesquisador do CNPq, Professor Honorário da Hebei Technology University, China

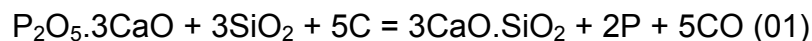
## 1 INTRODUÇÃO

Em 2003 foi desenvolvida uma dissertação de mestrado na REDEMAT, onde um engenheiro mostrou em experimentos realizados na V&M que o uso da carepa em um convertedor LD pode trazer benefícios além do de aproveitar carepa oleosa usando um Desintegrador Ultra-sônico, desenvolvido e patenteado pela Fundação Gorceix, através de melhoria da qualidade do aço no tocante ao fósforo. Na época, em algumas corridas realizadas em um convertedor LD, houve uma desfosforação de cerca de 50 % em relação ao padrão operacional.<sup>(1)</sup>

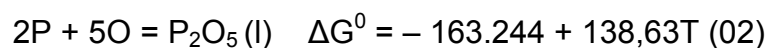
Posteriormente, foi apresentada a idéia para a Gerdau, tendo sido feito uma pesquisa junto a Reciclos, para fabricar briquetes desfosforantes para uso no convertedor de 30 t em Barão de Cocais. O engenheiro químico que desenvolveu a dissertação de mestrado publicou alguns resultados na revista de metalurgia e materiais recentemente.<sup>(2)</sup>

Mais recentemente, diante da linha de pesquisa que se abriu na Escola de Minas-UFOP, alunos de graduação tem desenvolvido projeto junto a Solvi, uma empresa sediada no Vale do Aço para fabricação de desfosforantes, que foram inicialmente testados em um unidade dos produtores de gusa e posteriormente usada na Semeato, Cia. Semeato de Aços, localizada em Vespasiano. Inicialmente faz-se uma breve resenha bibliográfica sobre o assunto, e posteriormente apresentam-se os primeiros resultados dos ensaios realizados em uma aciaria elétrica de capacidade de 10 ton por corrida.<sup>(3)</sup>

O fósforo é talvez o único elemento do minério de ferro que passa totalmente para o ferro-gusa ao serem reduzidos os seus compostos carregados no alto-forno. Esse elemento acompanha o minério de ferro principalmente sob a forma de fosfato de cálcio (apatita), que é reduzido em presença da sílica, de acordo com a seguinte reação indicada pela equação 01:<sup>(2)</sup>



Esta redução se processa facilmente e é quase cem por cento completa onde, a fração (%P na escória do AF)/(%P no metal) pode ser da ordem de um décimo. Sua distribuição não pode ser significativamente melhorada através de mudanças nas condições operacionais do forno, e a quantidade desse elemento no ferro-gusa depende diretamente do seu teor presente no minério utilizado. Dessa forma, se o fósforo não puder ser removido na etapa do beneficiamento do minério, ele deverá ser removido no processo de fabricação do aço.<sup>(3)</sup> Entretanto, a energia livre de Gibbs para a equação 02 tem alto valor positivo para as temperaturas de refino ( $\Delta G \gg 0$ ). Isto explica o problema da reversão do P no aço, em altas temperaturas.



Onde, pela equação 03, no equilíbrio à 1600°C, tem-se:

$$K_T = \frac{a_{\text{P}_2\text{O}_5}}{h_P^2 \times h_O^5} = 5,62 \times 10^{-12} \quad (03)$$

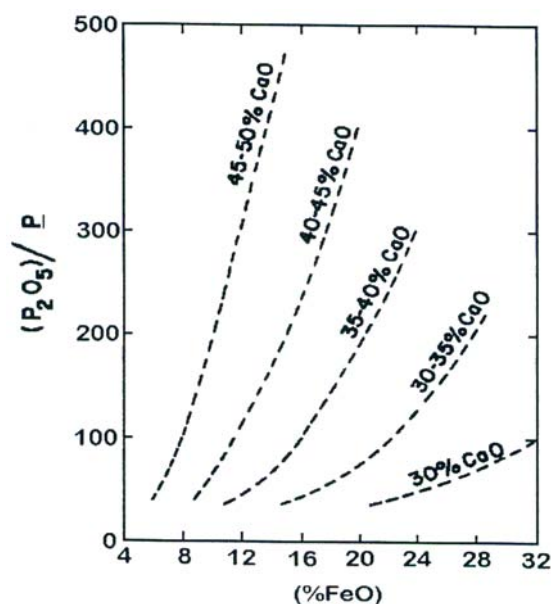
Sendo os valores das atividades Henriana e Raoultiana normalmente menores que um, o valor de equilíbrio da atividade do  $\text{P}_2\text{O}_5$  será externamente pequeno indicando que é possível oxidar diretamente o fósforo contido no aço, no entanto cuidando

para que as temperaturas não sejam elevadas. A oxidação é facilitada pela presença de uma escória básica na qual o pentóxido de fósforo fica fortemente ligado. Esta é uma indicação importante de que a desfosforação somente sucede na interface escória-banho.

Além disso, sendo este um processo que sucede na interface, é importante que esta área superficial seja a maior possível. No LD, por exemplo, onde existe a formação de gotículas de aço no meio da escória, a desfosforação é mais intensa que em outros processos. Estima-se que ela atinja cerca de 50 a 60 %.<sup>(4)</sup>

Observa-se que a fração de distribuição  $(\%P_2O_5)/[\%P]^2$ , aumenta bastante com o aumento da basicidade, como também com o aumento da quantidade de FeO presente na escória (Figura 1). O índice  $K_p$  corresponde a relação percentual entre o óxido de fósforo na escória e o fósforo no metal. Para escórias ácidas a fração de distribuição é praticamente zero. A oxidação e a escorificação do fósforo é um processo fortemente exotérmico, que faz com que a essa fração de distribuição aumente com o decréscimo da temperatura.

Em aciarias cujos fornos são horizontais, entretanto, ocorre considerável escorificação do fósforo logo após a fusão, mesmo que a escória ainda não tenha dissolvido a cal. Essa primeira escória pode ser removida e, no caso do banho receber um aquecimento adicional, mais cal deve ser adicionada com o propósito de se manter a alta basicidade da escória e assim, prevenir que o fósforo seja reduzido novamente dentro do aço.<sup>(5)</sup>



**Figura 1** - Evolução do  $K_p$  em função da basicidade e da oxidação da escória.

Os fatores que governam a desfosforação são conhecidos somente qualitativamente já que não há disponibilidade de dados termodinâmicos precisos para o fósforo e seu óxido. Por este motivo, estes fatores são inter-relacionados somente por equações empíricas ou semi-empíricas.<sup>(5)</sup>

No entanto, possível montar um equacionamento termodinâmico geral da desfosforação. A desfosforação se dá na interface escória-banho com a formação do  $3CaOP_2O_5$ , que é o composto responsável pelo abaixamento da atividade do  $P_2O_5$  a níveis extremamente baixos.<sup>(5)</sup>

Experiências práticas levadas a efeito na Hogoovens mostraram que a chave para a remoção do fósforo no metal está na escória. Demonstra-se que o teor máximo de FeO total na escória deveria atingir cerca de 20 %, acima do qual não haveria qualquer vantagem na remoção daquele elemento.<sup>(4,5)</sup>

No caso de aciarias elétricas, as condições de formação de escória são mais lentas do que no BOF, possibilitando um maior controle da remoção do P. Todavia, em função das condições oxidantes em alguns FEA serem bem menores do que nos reatores pneumáticos, então a desfosforação ficaria prejudicada, em função que o teor de FeO não atingir em alguns casos nem 10 % na escória primária formada no interior do forno.

As condições básicas que vão implicar em uma boa desfosforação são portanto:

- baixo nível de temperatura (na faixa de 1250°C a 1350°C);
- elevado nível de oxidação da escória indicada por teores de 20 % FeO;<sup>(5)</sup>
- elevada basicidade de tal sorte a garantir a redução da atividade do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; e
- garantia de formação do silicato di-cálcico.<sup>(5)</sup>

Fica implícito que a escória a ser adicionada ao processo deveria ter uma boa fusibilidade, para melhorar as condições de transferência de massa do metal para a escória. Também está implícito que o desgaste dos refratários deveriam se manter inalterados durante o uso do desfosforante.

Assim, baseado nestas premissas, foram desenvolvidas algumas formulações ao todo cerca de 5 formulações para ensaios e testes na aciaria da Semeato.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Inicialmente para se verificar a fusibilidade das escórias, e considerando que outras empresas ligadas ao setor siderúrgico também tinham interesse, foram feitos ensaios preliminares em um canal de gusa para teste de três das formulações iniciais. Depois destes ensaios, escolheu-se a melhor das formulações, sob o ponto de fusibilidade. A formulação III que foi a escolhida tinha a seguinte composição química estimada. Na Tabela 1 são mostradas as formulações II e IV.

**Tabela 1** – Qualidade química da escória desfosforante produzida pela Solvi (% peso)

Formulação	CaO	FeO	SiO <sub>2</sub>
II	42	45	
III	20	28	8
IV	30	40	10

Ensaio preliminares foram realizados em um FEA, usando desta formulação, variando-se a quantidade cal paulatinamente e observando no forno, baseado em prática operacional, como ela se comportava naquele aspecto. Foi feita uma primeira substituição da cal, por cerca de 30 % em massa de CaO, posteriormente, 60 %, finalmente total a Cal foi substituída pela desfosforante. A Figura 2 ilustra onde o material era adicionado, de forma manual, após a pesagem. Eventualmente também o material pode ser adicionado pela abóbada do FEA, logo após a carga do cesto de sucata.

Estes ensaios indicaram que o nível de desfosforação se manteve no mesmo patamar do uso da cal e sodalita. Desta forma, foram feitas mais duas corridas usando 100 % do desfosforante, alterando-se a quantidade específica do mesmo. Os resultados foram mensurados e daí foram feitas mais ensaios, alterando-se a formulação inicial, de tal sorte a melhorar a conformação do briquete, pois na

formulação 3 (que foi a escolhida), o briquete após cerca de 10 dias não resistia às intempéries, degradando-se facilmente. A Figura 3 ilustra a adição do deP no FEA, e logo a seguir o início do sopro de O<sub>2</sub>. Procurava-se aguardar cerca de 10 a 20 min da adição do deP, para vazamento da escória.



**Figura 2** – Foto da boca de escória do FEA, bem como da pesagem de um saco de desfosforante adicionado por ela. Carga de deP no topo do FEA (a direita)



**Figura 3** – Adição de deP na boca do FEA, sopro de oxigênio e vazamento da escória

Assim, foram produzidos cerca de 500 kg de um novo briquete, para melhorar a sua qualidade física, considerando a possibilidade de se proceder a formação de uma escória espumante. Este material foi adicionado no banho, substituindo totalmente a cal e sodalita.

Foram determinados os teores de P da carga (em amostras de sucatas típicas), bem como em toda a corrida, eram feitas amostragens de acordo com o padrão da empresa. Algumas escórias foram recolhidas durante o processo de produção de aço. A Figura 4 mostra a panela de aço, onde era feita a amostragem para determinação do teor de P final, antes do lingotamento.



**Figura 4** – Detalhe da panela, contendo o aço, após a amostragem. A escória estava bem homogênea e líquida sobre o aço.

De posse de todas as informações os resultados foram tabulados e analisados a luz da literatura sobre o assunto e comparados com resultados usando a própria prática da Semeato.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram tabulados em duas tabelas. São apresentados os resultados finais, sendo que os resultados preliminares não foram apresentados.

**Tabela 2** – Dados das corridas feitas na Semeato 2007/2008 usando desfosforante e cal

Parâmetro/Corrida	1	2	3	4	5	6
Cal (kg/taco)	10.5	-	-	-	8,7	-
Escória deP (kg/taco)	24.5 (3)	12,0 (3)	21 (4)	13,0 (4)	18.7	37,6
Sodalita (ibd)	7,1	5.1	6,0	1,3	-	-
Hematita (ibd)	17	2.1	17.0	20	6.5	10
Temperatura de vazamento (oC)	1726	169 0	173 0	173 0	172 6	169 5
Consumo de energia (kWh/taco)	685	662	474	558	538	483
Tap-to-tap (min)	175	295	258	249	262	162
Peso de aço vazado (t)	5,4	8,0	9,3	7,5	8,0	6,0
Consumo de O <sub>2</sub> (Nm <sup>3</sup> /taco)	9	7	9	12	7.3	12,8

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos, em termos de qualidade de aço e da escória. Deve ser comentado que a TP é a taxa de desfosforação média obtida usando os materiais adicionados, bem como foi colocada na coluna 1 um valor típico obtido com a adição 35 kg de cal por tonelada de aço. Os valores das outras corridas correspondem aquelas mostradas na Tabela 2.



**Tabela 3**– Análise do aço obtido e dos níveis de desfosforação obtidos com o uso do desfosforante.

<b>Corrida (*)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>C</b>	0.48	0.80	0.29	0,18	0.28	0,47
<b>Mn</b>	0.73	0.81	0.65	0.67	0.67	0.67
<b>P</b>	0.012	0.020	0.21	0.021	0.026	0,020
<b>S</b>	0.008	0.009	0.012	0.011	0.012	0,01
<b>Si</b>	0.23	0.22	0.31	0.28	0.36	0.33
<b>Al</b>	0.037	0.034	0.028	0.045	0.068	0.072
<b>Outros</b>	< 0,01	< 0.019	< 0.012	< 0,011	< 0.015	< 0.012
<b>T<sub>P</sub></b>	28.9	34.3	32.0	38,0	36.0	32,0

$$T_P = (P_i - P_f)/P_i \cdot 100$$

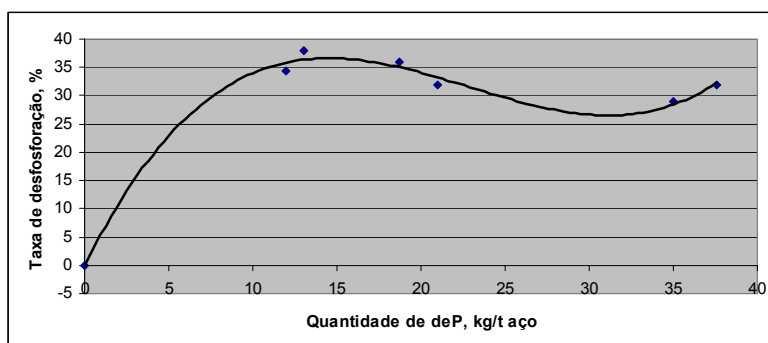
Não foi possível se proceder a uma avaliação estatística dos resultados em vista do pequeno número de experimentos, todavia, de forma geral observou-se que a taxa de desfosforação usando o briquete foi sempre superior aqueles dados obtidos usando somente cal e sodalita. Não foram feitas comparações com a literatura, visto que são os primeiros experimentos usando briquete com vistas a substituição de cal e agente desfosforante no interior de FEA. Todavia, além das vantagens de um melhor nível de desfosforação, observa-se que os operadores acham a prática de melhor aplicabilidade, devido ao conhecimento prévio da quantidade, bem como um fácil manuseio.

Sob o ponto de vista metalúrgico, pode-se antever resultados melhores no que tange a:

- como a escória já é adicionada pronta no FEA, a sua escorificação é bem mais rápida (cerca de 5 a 10 min mais cedo do que a cal);
- economia de energia, pois a formação da escória normalmente é endotérmica, quando a partir dos seus componentes primários;
- menor tempo tap-to-tap devido a menor necessidade de tempo para a formação da escória;
- a formação de uma escória espumante permite uma maior proteção dos refratários, bem como menor desgaste dos eletrodos; e
- maior produtividade do FEA quando se substitui a cal e aditivos pela escória já pronta.

Todos estes ganhos poderão ser posteriormente comprovados em experiências a serem feitas em número bastante maior do que estes preliminares.

A Figura 5 ilustra os resultados obtidos no tocante a taxa de desfosforação obtida usando o agente desfosforante comparativamente a cal. Foi adicionada uma linha de tendência, considerando que caso não fosse adicionado qualquer quantidade de deP, então a taxa de desfosforação seria nula. Foi observado que a taxa de desfosforação atinge o máximo para quantidades de 15 kg de deP por tonelada de aço. A partir deste valor, existe um decréscimo e depois aumenta levemente. Através de observações nos parâmetros do FEA, ficou mais ou menos claro o papel de dois outros agentes que influenciam na taxa de desfosforação, quais sejam a quantidade de óxidos de ferro, bem como a injeção de O<sub>2</sub> no banho. Ou seja, talvez com a adoção de uma boa escória fluxante, pode-se até imaginar a redução da quantidade de O<sub>2</sub> a ser adicionada ao banho. Estes resultados deverão ser verificados e deverão ser feitas novas experiências para tentar obter melhores correlações entre os parâmetros que influenciam no processo elétrico. Deve ser observado que a adição de 38 kg de cal por tonelada de aço implicou em taxas de desfosforação próximas de 30 %.



**Figura 5** – Resultados de desfosforação obtidos usando briquetes desfosforantes no FEA da Semeato

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados preliminares usando briquete deP na Semeato permitem concluir:

- é possível substituir 100 % de cal hidratada pelo agente desfosforante;
- a taxa de desfosforação usando o briquete deP atingiu valores da ordem de 40 %, superiores aos valores obtidos com cal virgem;
- existem ganhos marginais com a adoção da técnica de adição de briquete desfosforante no FEA, quais sejam: menor consumo de energia elétrica, menor desgaste de refratários, maior produtividade do FEA, menor consumo de eletrodo e possível menor consumo de refratário; E
- a possibilidade do uso de carepa adequadamente tratada, aumentando o valor agregado do resíduo gerado na siderurgia.

## Agradecimentos

Os autores expressam os agradecimentos a Semeato, Solvi e UFOP que nos apoiaram na presente pesquisa. Ao CNPq e FAPEMIG que apóiam as pesquisas do professor nesta área, bem como a FAPEMIG pelo apoio a participação dos alunos e professor no congresso da ABM.

## REFERÊNCIAS

- 1 GOMES, O.C.B. Aproveitamento da carepa oleosa em aciarias e fundições usando ultrassom como meio de separação. Dissertação de mestrado apresentada e aprovada na REDEMAT, dez. 2003, 102p.
- 2 CUNHA, A.F. Beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos. Orientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis, REDEMAT, 2006
- 3 SILVA, V.H. Monografia submetida ao DEMET, Escola de Minas, UFOP sob orientação do prof. Dr. Paulo Santos Assis, fev. 2008, 80p.
- 4 DEO, B.; ASSIS, P.S. Process Dynamics of Oxygen Steelmaking, Belo Horizonte, ABM, 2007, 326p.
- 5 DEO, B.; BOOM, R. Fundamentals of steelmaking metallurgy. London, Prentice Hall International, 1993, 300p.