



ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE FINOS DE DESPOEIRAMENTOS DE ACIARIAS COMO AGENTE DESFOSFORANTE NA SIDERURGIA

Arnaldo Panzera dos Reis ¹; David Hebert Vieira ²

1 Arnaldo Panzera dos Reis, Bolsista (FAPEMIG), Engenharia Metalúrgica, IFMG Campus Ouro Branco, Ouro Branco - MG; arnaldopanzera@gmail.com

2 Orientador: David Hebert Vieira, Pesquisador do IFMG, Campus Ouro Branco; david.vieira@ifmg.edu.br

RESUMO

O reaproveitamento de resíduos na siderurgia, principalmente como fonte de matéria-prima, total ou parcial para outros processos é um assunto recorrente na sociedade contemporânea, tendo em vista as crescentes preocupações e exigências quanto às questões ambientais. Nesse sentido, este trabalho teve como principal intuito investigar a viabilidade de utilização de dois resíduos siderúrgicos e misturas entre eles na retirada de fósforo do aço, denominada desfosforação. Foram disponibilizados dados de três corridas de aço e suas respectivas escórias para os estudos necessários. Com base nos dados recebidos e nas realidades encontradas, verificou-se a possibilidade da utilização do modelo preditivo de Ogasawara (2011), com algumas adaptações para fazer as simulações quanto aos efeitos desfosforantes, tanto das escórias quanto das misturas propostas, com margens de erro inferiores à 0,68%. Com base nas misturas elaboradas foram verificados resultados positivos na desfosforação especialmente na utilização da mistura com pré-cal e pó de despoejamento de aciaria do KR, constatando um potencial de reaproveitamento para estes materiais que, até então, se acumulam em aterros, com destinações e reaproveitamentos não consolidados.

INTRODUÇÃO:

O processo de produção do aço, denominado siderurgia, engloba todos os processos envolvidos na transformação do minério de ferro em produtos de aço. Durante esses processos, inerente aos produtos, geram-se resíduos, que podem vir a se tornar coprodutos. Estes, segundo a definição do Instituto Aço Brasil, são materiais oriundos do processo siderúrgico, para os quais foram desenvolvidas tecnologias que permitem sua utilização, de forma ambientalmente adequada, como matéria-prima ou fonte de energia na própria atividade geradora ou por terceiros.

Nesse contexto, dois coprodutos foram utilizados como base de estudo para avaliação de potenciais efeitos desfosforantes. O primeiro deles é o pó de despoejamento de aciaria, resíduo gerado pelo sistema de exaustão das aciarias, que, em função de suas complexidades físicas e químicas, não possui rota de reaproveitamento consolidada e tende a se acumular em grandes aterros das usinas siderúrgicas integradas a coque.

O outro resíduo é a pré-cal, gerada no forno de calcinação que alimenta a aciaria com a chamada "cal calcítica". Esse resíduo representa um material que não sofreu calcinação completa, portanto, ainda possui um pequeno percentual carbonatado em sua constituição (CaCO_3). Porém, o principal desafio à sua utilização é a granulometria extremamente fina, com mais de 80% abaixo de 0,15 mm, que seria facilmente despojeirada caso não seja submetida a algum processo de aglomeração anterior.

O trabalho teve como objetivo principal avaliar o poder de desfosforação, que se refere à retirada de fósforo do aço, existente nesses resíduos supracitados e em misturas entre estes e outros agentes desfosforantes, como escórias já projetadas para este fim. Segundo Bannenberg (1994), o fósforo possui propriedades deletérias no aço, como a redução na tenacidade e aumento da fragilização por têmpera, além de se alojar nos contornos de grão, tornando o aço muito mais fragilizado em sua estrutura. Nesse sentido, esforços têm sido direcionados para reduzir os teores de fósforo existentes nos aços produzidos.

METODOLOGIA:

O pó de despoeiramento de aciaria é um resíduo gerado pelo sistema de exaustão dos gases, que ocorre em 6 pontos diferentes da aciaria, porém coletados em 5 silos, conforme ilustrado na figura 1.

Figura 1 - Ilustração esquemática dos pontos de geração do pó de despoeiramento de aciaria



Fonte: Próprio autor, 2024.

Este material é extremamente fino, sendo que 90% está abaixo de 0,15 mm. Além disso os pós de despoeiramento não são fortemente majoritários em nenhuma espécie química, diminuindo a busca pelo reaproveitamento de algum metal ou elemento de interesse. Sendo assim, este resíduo possui dificuldades de reaproveitamento e tende a se acumular em estoques internos, gerando grandes passivos. Ademais, não ocorre segregação dos pós por sistemas, assim, o passivo se torna uma grande mistura de todos os sistemas de despoeiramento, fruto de vários anos de operação.

Para preparar a cal para a aciaria, que é responsável por formar a escória para absorção de impurezas presentes no aço, dentre elas o próprio fósforo, existe a planta de calcinação. Durante este processo, gera-se um resíduo rico em Cálcio, denominado pré-cal, que em função de sua granulometria fina e calcinação apenas parcialmente completa, não é aproveitado na aciaria e também se acumula em pátios internos.

Para analisar a viabilidade de desfosforação, foram coletadas amostras de pré-cal, também do pó de aciaria do passivo e de cada um dos 5 sistemas. Em cada uma delas foram realizadas análises de fluorescência de raio-x (FRX) para quantificação dos óxidos e elementos. Com base nestes resultados, conseguiu-se prever o poder desfosforante apresentado pelo resíduo, conforme abordado na seção de resultados.

Foram obtidos dados de três corridas de aço e suas respectivas escórias. Em cada uma das corridas, observou-se os elementos presentes antes e depois do sopro de oxigênio, destacando principalmente o decréscimo no percentual de fósforo. A partir da diferença de fósforo analisada, foi possível saber o percentual de fósforo que foi para a escória, o percentual retido no aço, a razão entre estes dois percentuais, e por fim, o logaritmo desta divisão, importante para o modelo preditivo.

Para quantificar o efeito desfosforante, foram estudadas algumas equações, propostas na forma de modelos preditivos, encontradas na literatura. Nesse sentido, para esse trabalho, foram inicialmente testados os modelos de Healy (1970), Bannenberg (1994), Turkdogan (2000), Suito (2006), apresentados, respectivamente na figura 2.

Figura 2 - Modelos preditivos iniciais

a)

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = \frac{22350}{T} - 16,0 + 2,5 \log \%FeT + 0,08\%CaO$$

b)

$$\log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]} = \frac{13958}{T} - FeOn (1,43 \times 10^{-2} + 1,032 \times 10^{-4} FeOn) + 2,5 \log FeOn - 7,9517$$

c)

$$\log \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P][\%O]^{2,5}} = \frac{21740}{T} + 0,071[(\%CaO) + (\%CaF_2) + 0,3(\%MgO)] - 9,87$$

d)

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = 0,072\{(\%CaO) + 0,3(\%MgO)\} + 2,5 \log(\%FeT) + \frac{11570}{T} - 10,52$$

a) Healy (1970); b) Bannenberg (1994); c) Turkdogan (2000); d) Suito (2006) – Modelos preditivos para a partição de fósforo.

Fonte: Carvalho (2012).

Dentre vários modelos estudados, o que melhor se aplicou à realidade estudada foi uma adaptação do modelo proposto por Ogasawara (2011). As escórias estudadas nesse artigo possuem um alto teor de CaO (acima de 45%), o que viabiliza o uso do modelo. Ele é representado pela fórmula adaptada, apresentada na figura 3.

Figura 3 - Modelo Preditivo Ajustado

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = 0,03178 \{(\%CaO) + 0,50(\%MgO) + 0,30(\%FeO) + 0,35(\%P_2O_5) + 0,46(\%MnO)\} + \frac{32500}{T} - 17,74$$

(%P): percentual de fósforo na escória; [%P]: percentual de fósforo no metal; T: temperatura em Kelvin. Modelo adaptado de Ogasawara (2011).

Esse modelo foi utilizado para prever a capacidade desfosforante da escória, dos resíduos e das misturas realizadas entre eles. Os demais modelos não explicaram os resultados obtidos com a mesma eficácia, tendo em vista que possuem particularidades e faixas ideais de teores de óxidos, que não se adequavam à realidade estudada neste trabalho. Descrever a metodologia empregada na condução dos trabalhos. Se aplicável, incluir também materiais, reagentes e equipamentos que foram utilizados, além de suas especificações (utilizar, no máximo, duas páginas).

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Foram realizados ensaios de fluorescência de raio-x dos pós de despoejamento e da pré-cal. Embora não exista uma enorme concentração em nenhum elemento específico, conforme já esperado, observou-se uma maior predominância em óxidos de cálcio e de ferro, nos pós de despoejamento. Um teor considerável de enxofre também foi observado em todos os pós, que, ao converter de SO₃ para S, em alguns casos, como o pó de aciaria passivo, ainda se encontra em altos teores (0,7%). Isso deve ser levado em consideração no

balanço de massa de agentes desfosforantes a depender do nível de exigência de qualidade do aço.

Diferente dos pós de despoejamento da aciaria, a pré-cal possui uma alta concentração de CaO, conforme já era esperado, e dessa vez quantificado em quase 60% da amostra. A perda ao fogo (PF) foi de 35,5%, o que indica a volatilização de compostos em temperaturas de 1020°C, como carbonatos e hidróxidos. Os outros 4,5% referem-se a outros elementos, conforme observado nos resultados de fluorescência de raio-x.

A partir dos resultados, foram propostas misturas envolvendo dois dos pós de despoejamento estudados: o pó de aciaria passivo, devido ao maior volume em estoque e necessidade mais urgente de reaproveitamento e o pó de despoejamento do KR, que possui compostos interessantes para a desfosforação, como o CaO, em maior quantidade, apresentando assim um maior potencial para as soluções buscadas.

As três corridas foram analisadas quimicamente, antes e depois do sopro de oxigênio. Desse modo, foi elaborada uma tabela com os elementos analisados, com suas respectivas quantidades em percentual e adicionada uma linha que traz a diferença percentual entre os elementos antes e depois do sopro, denominada “Diferença inicial - final”. Além disso, um ponto extremamente relevante é a temperatura de operação, também descrita na unidade Kelvin. Em verde, destacou-se o fósforo, elemento principal do estudo deste artigo. Os resultados estão dispostos na figura 3.

Figura 3 - Análises químicas das corridas de aço

Temperatura: 1949 K	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Nb	V	Ti
Antes do sopro	0.227	0.372	0.7524	0.09643	0.03027	0.0098	0.0201	0.0156	0.0035	0.00065	0	0.04031
Depois do sopro	0.0318	0.1151	0.0124	0.01241	0.00459	0.0069	0.0106	0.0141	0.0036	0	0.00056	0.00063
	85.99%	69.06%	98.35%	87.13%	84.84%	29.59%	47.26%	9.62%	-2.86%	100.00%	0.00%	98.44%
Temperatura: 1943 K	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Nb	V	Ti
Antes do sopro	0.3534	0.3579	0.4345	0.09793	0.04197	0.0047	0.0154	0.0078	0.0067	0.00036	0.00251	0.00115
Depois do sopro	0.0439	0.1237	0.1266	0.01251	0.03833	0.0057	0.012	0.0081	0	0.00063	0	0
	87.58%	65.44%	70.86%	87.23%	8.67%	-21.28%	22.08%	-3.85%	100.00%	-75.00%	100.00%	100.00%
Temperatura: 1945 K	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Nb	V	Ti
Antes do sopro	0.728	0.4218	0.9871	0.10054	0.02538	0.0034	0.0149	0.0087	0.0029	0	0.00283	0.04689
Depois do sopro	0.0452	0.0879	0.0029	0.01254	0.02252	0.0063	0.0129	0.0111	0.0037	0.00083	0.00118	0.00042
	93.79%	79.16%	99.71%	87.53%	11.27%	-85.29%	13.42%	-27.59%	-27.59%	0.00%	58.30%	99.10%

a) Corrida 1; b) Corrida 2; c) Corrida 3 – Valores de elementos antes e após o sopro de oxigênio. Em verde, destaca-se o Fósforo, elemento principal de estudo deste artigo.

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A partir dos resultados encontrados para o fósforo nas três corridas, é possível observar que a quantidade de fósforo antes do sopro representa a quantidade inicial total de fósforo no sistema. Após o sopro, o que ainda restou está presente no aço líquido e a diferença entre esses dois valores foi absorvida pela escória.

Para cada uma das três corridas foram analisadas também as escórias, que, de acordo com Silva (1998), possuem duas funções principais: reter os óxidos indesejados dos minérios e reter os compostos formados propositalmente para remover as impurezas presentes no banho líquido. Para a posterior análise desfosforante, foi importante saber, principalmente, o teor de CaO, MgO, FeO, P₂O₅ e MnO.

O modelo adaptado de Ogasawara (2011) foi aplicado nas três escórias e apresentou resultados desfosforantes muito próximos aos observados nas corridas. A diferença percentual entre os valores encontrados na prática para os resultados do modelo preditivo para cada uma das escórias foi de 0,68%, 0,01% e 0,37% para as escórias 1, 2 e 3, respectivamente.

Verificando-se as baixas diferenças percentuais dos resultados obtidos, adotou-se o modelo preditivo para simular cenários desfosforantes com os outros materiais de estudo deste artigo. Sendo assim, sabendo dos resultados desfosforantes para 100% de escória, foram propostas 4 misturas diferentes aplicadas em cada uma das três corridas. Sabendo-se da inviabilidade prática de se substituir 100% da escória, por 100% de cada uma das misturas, foi proposto uma substituição parcial, constituída de 90% de escória original e 10% das misturas elaboradas.

O modelo preditivo foi aplicado para todas as misturas propostas, simulado em cada uma das três corridas.



Para a corrida 1 observou-se que a mistura 1 foi a menos eficiente, com uma quantidade de fósforo ainda retida no aço de 0,0150% comparada à 0,01225% promovida pela escória original. Isso representa uma diferença percentual desfosforante de 18,48% em relação à 100% escória. Enquanto isso, a mistura 4 foi a mais eficiente, apresentando uma diferença percentual desfosforante de apenas 0,82%. Essa melhora se deve, em especial, à maior quantidade de CaO incorporada em especial pela pré-cal, presente em maior quantidade na mistura e do pó de aciaria do KR, que também é um material com alto percentual de CaO (47,9%), principalmente quando comparado ao pó de aciaria passivo (23%).

A corrida 2, em seus resultados, também ilustra a mistura 1 como menos eficiente e a mistura 4 como mais eficiente. Entretanto, foram observadas algumas outras particularidades. A mistura 3, composta por pó de aciaria passivo e pré-cal, também foi altamente eficiente, apresentando uma diferença de apenas 0,57% para a escória original. Além disso, a mistura 4 se mostrou mais eficiente na remoção de fósforo que a própria escória original, verificando-se uma diferença negativa de 0,82%. Esse mesmo fato se mostrou presente para a corrida 3, com uma diferença negativa de 0,22%

Para explicar o motivo destes comportamentos, observou-se que, em escórias com percentuais de CaO abaixo de 46,6%, como foi o caso das escórias das corridas 2 e 3, o incremento de CaO promovido pela mistura 4 era tão influente para a desfosforação, que mesmo a maior presença dos outros óxidos na escória original não era suficiente para superar o efeito desfosforante da mistura proposta. Tal incremento já não era tão influente para as escórias com teores de CaO acima do valor supracitado, como é o caso da escória 1, com 47,08% de óxido de cálcio. Descrever sucintamente os resultados obtidos a partir dos procedimentos realizados, efetuando discussão quanto à interpretação dos resultados, onde necessário.

CONCLUSÕES:

Neste trabalho, foi estudado a utilização de resíduos finos da siderurgia, atualmente sem rotas de reaproveitamento consolidadas, como possíveis agentes desfosforantes, sejam eles puros ou utilizados em misturas com outros materiais. Foram realizadas análises físico-químicas para investigar este potencial, baseado na presença de alguns óxidos e elementos químicos fundamentais para essa atividade.

Constatou-se a alta presença de CaO nas amostras de pré-cal, indicando um potencial para a desfosforação. Além disso, estudando as amostras de pós de despoeiramento de todos os sistemas e também do grande estoque existente, detectou-se um maior potencial para o pó de aciaria do KR, com teor de óxido de cálcio de 47,9% em sua constituição. Para o pó de aciaria do passivo, existia apenas 23% de CaO, entretanto, devido ao seu grande volume, foram estudadas misturas visando também o seu reaproveitamento.

Dentre os modelos preditivos estudados, o mais adequado para as escórias estudadas foi uma adaptação realizada no modelo de Ogasawara. Sendo assim, o estudo pode ser considerado para escórias com altos teores de CaO, no caso, acima de 45%.

Dentre as misturas estudadas para as três corridas, em todos os casos, foi observada uma maior eficiência para a mistura 4, composta em 90% de escória original e 10% de mistura entre pré-cal e pó de aciaria do KR. Ficou evidente que a utilização apenas de pó de aciaria do passivo com a escória, mesmo esta em 90% da mistura, compromete bastante o efeito desfosforante da escória por promover um abaixamento relativo de todos os óxidos necessários para desfosforação. Entretanto, para as corridas 2 e 3, que possuíam escórias menos concentradas em CaO, a mistura 3, que é composta por escória original e uma mistura de pré-cal e pó de aciaria do passivo, apresentou uma eficiência de desfosforação interessante, com uma diferença de apenas 0,57% e 1,16%, para as corridas 2 e 3, respectivamente, em relação à 100% de suas escórias originais.

Portanto, entende-se que existe potencial para reaproveitamento de finos gerados como agentes desfosforantes. Suas granulometrias menores sugerem uma possível necessidade de aglomeração ou fusão prévia para incorporarem a escória, de modo a não serem despoeirados pelo sistema de exaustão das aciarias. De acordo com o nível de exigência do aço pode-se reaver os percentuais relativos de cada mistura, podendo incrementar ou reduzir a quantidade dos coprodutos estudados.



REFERÊNCIAS:

- ASSIS, P. S.; MALYNOWSKYJ, A.; GABRICH, S. A.; NOLASCO-SOBRINHO, P. J.** Fundamentos da desfosforação de aço em forno panela. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2002. Anais... p. 3288-3294.
- BANNENBERG, N.; LACHMUND, H.** Metallurgical procedures for achieving very low phosphorus contents. *La Revue de Métallurgie, CIT*, Jul.-Aug., 1994.
- CARVALHO, Filipe Bueno.** Redução do teor de fósforo dos aços em convertedores LD através da adição de briquete. 2012. 114 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- DOGAN, N.; BROOKS, A. G.; RHAMDHANI, A. M.** Kinetics of flux dissolution in oxygen steelmaking. *ISIJ International*, Japan, v. 49, n. 10, p. 1474-1482, Jun. 2009.
- EISENHÜTTENLEUTE, V. D.** *Slag atlas*. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995. 636 p.
- FRUEHAN, R. J.; IDE, K.** Evaluation of phosphorus reaction equilibrium in steelmaking. *Iron & Steelmaker*, Iron & Steel Society, v. 29, n. 12, p. 65-70, Dec. 2000.
- HEALY, G. W.** A new look at phosphorus distribution. *Journal of the Iron and Steel Institute*, v. 208, p. 664-668, Jul. 1970.
- HUSKEN, R.; FECHNER, R.; CAPPEL, J.** Use of hot metal with high phosphorus content in combined blowing BOF converters. In: *AISHTech 2011*, v. 1, p. 1127-1144.
- IDE, K.; FRUEHAN, R. J.** Evaluation of phosphorus reaction equilibrium in steelmaking. *I&SM*, p. 65-70, Dec. 2000.
- INSTITUTO AÇO BRASIL.** Aço & sustentabilidade 2022. Disponível em: https://acobrasil.org.br/site/wpcontent/uploads/2021/09/Folder_AcoBrasil_SUSTENTABILIDADE_2022.pdf. Acesso em: 22 out. 2024.
- LANZA, S. L.** Modelo matemático para simulação do processo de desfosforação do ferro gusa. 1996. 108 p. Dissertação (Mestrado em Metalurgia Extrativa) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1996.
- MORI, K.; FUKAMI, Y.; KAWAI, Y.** Rate of dephosphorization of liquid iron-carbon alloys by molten slags. *Transactions ISIJ*, v. 28, p. 315-318, 1988.
- OGASAWARA, Y.; KIKUCHI, N.; MATSUI, A.; KISHIMOTO, Y.** High efficiency dephosphorization technique with FeO dynamic control in top and bottom blowing converter. In: *AISHTech 2011*, v. 1, p. 1201-1208.
- OLIVEIRA, E. B.** Utilização de resíduos gerados no beneficiamento de mármore e resíduos siderúrgicos como desfosforante de ferro-gusa. 2013. 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.
- PAK, J. J.; YOU, B. D.; CHUNG, D. C.; LEE, SON, W. R.** Hot metal desphosphorization and improved BOF operation at Pohang Works. In: *53rd Ironmaking Conference*, Chicago, Illinois, USA, Mar. 1994.
- SASAKI, N. et al.** Improvement in hot-metal dephosphorization. *Nippon Steel Technical Report*, v. 1, p. 26-32, 2013.
- SILVA, André Luiz V. da Costa e.** Termodinâmica aplicada a aciaria. Niterói: UFF, 1998. v. 1.
- SUITO, H.; INOUE, R.** Behavior of phosphorus transfer from CaO-FetO-P₂O₅(-SiO₂) slag to CaO particles. *ISIJ International*, v. 46, n. 2, p. 180-187, 2006.
- TURKDOGAN, E. T.** Assessment of P₂O₅ activity coefficients in molten slags. *ISIJ International*, v. 40, n. 10, p. 964-970, 2000.
- TURKDOGAN, E. T.** *Fundamentals of steelmaking*. London: The Institute of Materials, 1996. 345 p.