

# ANÁLISE DA DESFOSFORAÇÃO EM CONVERTEDOR NA ARCELORMITTAL TUBARÃO

Walter Luiz Corrêa Junior <sup>1</sup>  
Henrique Silva Furtado <sup>2</sup>  
Raphael de Alcantara Sampaio <sup>3</sup>  
José Roberto de Oliveira <sup>4</sup>

## Resumo

A demanda crescente de aços com teores de fósforo (P) cada vez mais baixos, aliada ao constante incremento do teor deste elemento nos minérios utilizados para produção de gusa acarreta a necessidade de uma constante evolução no processo de desfosforação de aços em convertedores a oxigênio, uma vez que a remoção deste elemento presente no aço líquido em processos posteriores é pouco efetiva, em função de condições termodinâmicas desfavoráveis. Portanto, este trabalho tem como objetivo mostrar o desenvolvimento realizado para aumentar a partição de fósforo no aço acalmado ao alumínio e silício produzido nos convertedores da ArcelorMittal Tubarão. As análises das variáveis do processo tais como: adição de fundentes, temperatura de fim de sopro e altura de lança basearam-se em modelos clássicos de partição de fósforo como: Healy, Turkdogan, Balajiva, entre outros. Os resultados apresentados comparam os valores de fósforo obtidos no aço líquido antes e após as alterações das mesmas, além de enfatizar os impactos no desgaste refratário dos convertedores.

**Palavras-chave:** Desfosforação; Convertedor; Refino de Aço.

## ANALYSIS OF THE DEPHOSPHORIZATION IN THE BOF AT ARCELORMITTAL TUBARÃO

## Abstract

Recently, the demand for steels with low phosphorus content has been increasing. Due to this, it is necessary to improve the process to attain higher phosphorus partitions in steels produced in the BOF. The present paper shows the modifications carried out in the process variables such as: flux additions and oxygen lance position, in order to achieve the expected results. The basis for process modifications was established considering classical phosphorus partition models of Healy, Turkdogan, Balajiva. The results achieved during low phosphorus steels production before and after changing process variables are presented and discussed in this report. In addition, the impact of the new procedures on the refractory consumption is also analyzed.

**Keywords:** Dephosphorization; Converter; Steelmaking.

---

<sup>1</sup>Engenheiro Metalurgista, Gerente de Processo de Produção de Placa, ArcelorMittal Tubarão, Vitória, ES, Brasil.  
E-mail: walter.correa@arcelormittal.com.br

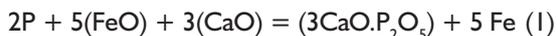
<sup>2</sup>Engenheiro Metalurgista, Doutor, Especialista de Processo de Produção de Placa, ArcelorMittal Tubarão, Vitória, ES, Brasil.  
E-mail: henrique.furtado@arcelormittal.com.br

<sup>3</sup>Engenheiro Químico, Mestrando em Engenharia Metalúrgica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, Vitória, ES, Brasil. E-mail: rdasampaio@gmail.com

<sup>4</sup>Engenheiro Metalurgista, Doutor, Professor do Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, Vitória, ES, Brasil. E-mail: jroberto@ifes.edu.br

## I INTRODUÇÃO

A reação de desfosforação, pode ser representada pela Equação 1 [1].



$$\Delta G^0 = -204.450 + 83,55.T(J/mol) \quad (2)$$

Já a Equação 3 permite fazer uma análise dos fatores termodinâmicos que influenciam a desfosforação, tais como a atividade do pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) na escória líquida, temperatura, potencial de oxigênio na interface de reação, atividade do CaO da escória e coeficiente de atividade do fósforo no metal [2].

$$\ln[\%P] = \frac{1}{2} \ln a_{(3CaO.P_2O_5)} + \frac{\Delta G^0}{2RT} - \frac{5\mu_{O_2}}{4RT} - \frac{3}{2} \ln a_{(CaO)} - \ln f_p \quad (3)$$

Vários autores [1,3-5], estudaram o processo de desfosforação de aço, trabalhando com o coeficiente de partição de fósforo ( $L_p$ ) de fim de sopro, que é dado de acordo com a Equação 4.

$$L_p = \frac{(\%P)}{[\%P]} \quad (4)$$

onde (%P) = concentração de fósforo na escória e [%P] = concentração de fósforo no metal.

Estes trabalhos procuram correlacionar este parâmetro com variáveis do processo, tais como: adição de fundentes no convertedor (ex.: cal calcítica, cal dolomítica e fluorita), composição química da escória de fim de sopro (ex.: %Fe<sub>T</sub>, %FeO, %P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, %MnO, %MgO, %CaO e %SiO<sub>2</sub>), padrões de altura de lança de vazão de oxigênio durante o sopro, entre outros.

Balajiva *et al.* [3], em 1946, foi o primeiro a propor uma expressão para o coeficiente de partição do fósforo em função do teor de CaO, %FeT (Ferro total) e da temperatura. Entretanto, Suito e Inoue [4] alteraram a formulação de Balajiva *et al.* [3], acrescentando a contribuição de outros óxidos na escória para escórias com concentração de MnO entre 2% e 5%, obtendo a expressão mostrada na Equação 5:

$$\log(L_p) = 0,0720[(\%CaO) + 0,3(\%MgO) + 0,6(\%P_2O_5) + 0,6(\%MnO)] + 2,5\log(\%Fe_i) + \frac{11570}{T} - 10,52 \quad (5)$$

Healy [5] propôs uma outra formulação para o cálculo do coeficiente de partição do fósforo, mostrada na Equação 6:

$$\log(L_p) = 0,08 \cdot (\%CaO) + 2,5\log(\%Fe_i) + \frac{22350}{T} - 16 \quad (6)$$

Turkdogan [1] propôs uma correlação do coeficiente de partição de fósforo com o oxigênio dissolvido no banho, como mostra a Equação 7.

$$\log(L_p) = \frac{21740}{T} - 9,87 + 0,071 \cdot BO + 2,5\log[\%O] \quad (7)$$

Onde: BO é relativo aos óxidos básicos e fluoretos presentes na escória, [%O] é a concentração de oxigênio dissolvido no banho. Tais termos são definidos de acordo com as Equações 8 e 9.

$$BO = (\%CaO) + (\%CaF_2) + 0,3(\%MgO) \quad (8)$$

$$[\%O] = (0,1.T - 155,3) \cdot 10^{-4} \cdot (\%FeO) \quad (9)$$

Mais recentemente Basu *et al.* [6] propôs o cálculo da partição de fósforo com base na fração de cátions e de ânions na escória, a qual é mostrada na Equação 10.

$$\log(L_p) = 1,97 \cdot X_{Ca^{2+}} + 2,0 \cdot X_{Fe^{2+}} - 2,04 \cdot X_{SiO_4^{4-}} + \frac{6713}{T} - 1,84 \quad (10)$$

Basu *et al.* [6] afirmou que a relação entre a partição teórica e a partição real, para a desfosforação em convertedores varia de 0,4 a 0,6.

Já a velocidade de desfosforação é dada pela Equação 11.

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = k \{ [\%P_i] - [\%P_{eq}] \} \quad (11)$$

onde: k é a constante de velocidade da reação em min<sup>-1</sup> ou s<sup>-1</sup>; [%P<sub>i</sub>] é a concentração mássica de fósforo inicial no metal; [%P<sub>eq</sub>] é a concentração mássica de fósforo de equilíbrio no metal.

O presente trabalho mostra as alterações feitas na ArcelorMittal Tubarão para produzir um aço com teor de fósforo no produto final menor que 150 ppm. Além disso, também são mostrados os resultados da composição final do metal e da escória a fim de realizar uma análise com base nos coeficientes de partição de fósforo mostrados anteriormente.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do presente trabalho, foram manipuladas 22 corridas, as quais denominou-se de corridas experimentais. Tais corridas foram manipuladas com base nos parâmetros supracitados que favorecem a remoção de fósforo durante o processo de produção de aço baixo fósforo.

Inicialmente, foi avaliado o processo atual de fabricação de aços, cujos valores de concentração de fósforo (em torno de 150 ppm) se apresentam acima daquele objetivado que é de 100 ppm.

Isto é devido à contaminação que pode ocorrer após o vazamento da corrida do convertedor para a panela, proveniente de alguma escória passante e ao residual de fósforo presente nos ferro-liga que são normalmente adicionados.

Conforme exposto acima, em todas as formulações para descrever o coeficiente de partição de fósforo, o ferro oxidado é uma variável que afeta positivamente na remoção do fósforo [1-6]. Desta forma, procurou-se objetivar a obtenção de teores de carbono mais baixos no final do sopro. De fato, os cálculos foram realizados para a obtenção de um volume de oxigênio em excesso, que possibilitasse além da oxidação do carbono, silício e manganês, obter uma quantidade maior de óxido de ferro na escória.

O efeito do aumento da quantidade de fundentes utilizados durante o sopro de oxigênio também foi analisado com base no modelo de Turkdogan [1] (Equação 7). Neste caso, procurou-se aumentar as quantidades de CaO, através da adição de cal calcítica, assim como de fluorita (CaF<sub>2</sub>). Em relação aos aços acalmados ao Al e Si alto Mn tradicionais, o aumento na cal calcítica foi em média 3 kg/t de aço produzido e o da fluorita foi em média 1 kg/t de aço líquido.

A temperatura é um item em destaque em todos os modelos apresentados acima [1-6], sendo inversamente proporcional ao coeficiente de partição de fósforo, ou seja, temperaturas baixas favorecem a remoção do fósforo do aço. Apesar disso, adições elevadas de ligas de manganês após o início do vazamento do aço do conversor restringem o seu valor em níveis elevados para compensar a perda térmica decorrente das mesmas. Desta forma não foi possível alterar esta variável.

A Tabela 1 mostra o resumo das ações realizadas nas variáveis do processo e o impacto destas no coeficiente de partição baseado nos autores citados [1-6].

A Tabela 2 apresenta a composição média do gusa das 14 corridas normais e das 20 corridas experimentais.

As medições de temperatura e coleta das amostras de aço foram realizadas através de sensores que são

conectados à sub-lança que penetra no banho líquido durante e ao final do sopro.

Para avaliação dos valores obtidos de fósforo durante o desenvolvimento do presente trabalho, as amostras coletadas foram analisadas no laboratório químico da ArcelorMittal Tubarão através de espectroscopia óptica. Já as amostras de escória foram analisadas por espectrometria de fluorescência de raios-X.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos valores médio no fim de sopro das corridas normais e experimentais são mostrados na Tabela 3. A viscosidade foi calculada através da Equação 12 [7]:

$$\eta_e = \eta \cdot (1 - 1,35 \cdot x_{\text{sol}})^{5/2} \quad (12)$$

Analisando a Tabela 3, nota-se que as corridas experimentais tiveram maiores teores de FeO, CaO e oxigênio dissolvido no banho e menor viscosidade do que as corridas normais. Além disso, a temperatura média de fim de sopro (FDS) das corridas experimentais foi maior que a das corridas normais.

Analisando a Equação 2, pode-se inferir que termodinamicamente, a desfosforação é favorecida pela diminuição da temperatura do processo. Entretanto, cineticamente, o aumento da temperatura do processo favorece o aumento da cinética da reação de desfosforação e, a partir dos dados contidos na Tabela 3, pode-se inferir que no processo de desfosforação de aço a cinética é o parâmetro limitante da reação, fato esse que justifica a menor concentração de fósforo no fim de sopro das corridas experimentais.

**Tabela 1.** Resumo das ações no processo e o impacto desta no coeficiente de partição do fósforo ( $L_p$ )

Parâmetros	Ações	Quanto	Medição do resultado	Impacto sobre ( $L_p$ )
<b>Aumento da Oxidação</b>	Aumento do Volume de Oxigênio	Incremento de 3 Nm <sup>3</sup> /t aço	Resultado de %FeO e %FeT da escória no fim de sopro	↑
	Alteração padrão de altura de lança de oxigênio.	Elevação entre 200 a 400 mm		↑
<b>Aumento de fundentes</b>	Aumento da adição de cal calcítica	Incremento de 3 kg/t aço	Peso do material adicionado	↑
	Aumento da adição de fluorita	Incremento de 1 kg/t aço		↑
<b>Temperatura</b>	Elevação da Temperatura	Conforme adição Fe-Mn	Medição de Temperatura	↓

**Tabela 2.** Valores de composição média do gusa nas corridas normais e experimentais

Dados	Normais	Experimentais
<b>Massa do Gusa (ton)</b>	340	340
<b>Composição do Gusa (%)</b>		
<b>C</b>	4,55	4,49
<b>Si</b>	0,19	0,18
<b>Mn</b>	0,45	0,45
<b>P</b>	0,08	0,08

**Tabela 3.** Valores médios de fim de sopro das corridas normais e experimentais

Dados	Normais	Experimentais
<b>Dados do aço de fim de sopro</b>		
Massa do Aço (ton)	318	318
Temperatura Média - FDS (°C)	1965	1972
<b>Composição do Aço - fim de sopro (%)</b>		
C	0,049	0,042
O (ppm)	873	903
P	0,014 ( $\sigma = 0,004$ )	0,0093 ( $\sigma = 0,002$ )
$L_{P(Real)}$	55	68
<b>Dados da escória de fim de sopro</b>		
Massa da Escória (kg/ton. de aço)	100	110
Basicidade Binária	3,88	4,27
<b>Composição da Escória (%)</b>		
MgO	8,77	7,98
FeO	28,24	33,77
CaO	40,68	42,53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,86	1,27
MnO	4,80	3,61
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,87	1,48
CaF <sub>2</sub>	0,20	1,00
Viscosidade (poise)	0,67	0,60

Pela análise das Equações 3 e 11, pode-se afirmar que as corridas experimentais deveriam ter menores teores de fósforo final, o que realmente aconteceu, pois a concentração média de fósforo no metal nas corridas normais é de 0,014 e nas experimentais é de 0,0093.

Isto porquê de acordo com a Equação 3 maiores teores de FeO, CaO e oxigênio dissolvido levam a menores teores de fósforo de equilíbrio, o que faz com que de acordo com a Equação 10, se tenha maiores velocidades de desfosforação e, consequentemente, menores teores de fósforo de fim de sopro.

Também nota-se pela análise da Tabela 3 que houve nas corridas experimentais uma diminuição na viscosidade da escória devido ao aumento no teor de FeO e CaF<sub>2</sub> da escória nas corridas experimentais. Tal fato é confirmado por Turkdogan [1] e Basu *et al.* [6] que citam em seus trabalhos que uma menor viscosidade da escória causa um aumento na velocidade de desfosforação, devido a um aumento no valor na constante de velocidade da reação (k).

Pode-se afirmar então que as alterações feitas foram eficientes e o teor de fósforo obtido está de acordo com o teor de fósforo pretendido que foi abaixo de 100 ppm. Tal fato é decorrente das alterações feitas, que estão de acordo com a Equação 3.

Com base nos dados apresentados na Tabela 2 e Tabela 3, foram calculados os coeficientes de partição do fósforo de acordo com os modelos descritos na introdução do presente trabalho e a viscosidade das escórias.

A Tabela 4 mostra os valores de  $L_p$  calculados de acordo com os quatro modelos apresentados para as corridas normais e experimentais.

**Tabela 4.** Valores de  $L_p$  calculados de acordo com os quatro modelos apresentados

Corridas	$L_{P(5)}$	$L_{P(6)}$	$L_{P(7)}$	$L_{P(10)}$
Normais	177,4	135,4	122,0	189,7
Experimentais	160,7	149,3	162,0	167,3

$L_{P(5)}$ :  $L_p$  calculado através da Equação 5 - Modelo de Suito e Inou [4];  
 $L_{P(6)}$ :  $L_p$  calculado através da Equação 6 - Modelo de Healy [5];  $L_{P(7)}$ :  $L_p$  calculado através da Equação 7 - Modelo de Turkdogan [1];  $L_{P(10)}$ :  $L_p$  calculado através da Equação 10 - Modelo de Basu [6].

**Tabela 5.** Relações entre a partição real ( $L_{P(Real)}$ ) e a partição teórica do presente trabalho

Corridas	$L_{P(Real)}/L_{P(5)}$	$L_{P(Real)}/L_{P(6)}$	$L_{P(Real)}/L_{P(7)}$	$L_{P(Real)}/L_{P(10)}$
Normais	0,28	0,37	0,41	0,26
Experimentais	0,44	0,47	0,43	0,42

Os valores de  $L_p$  encontrados para os diferentes modelos descritos no presente trabalho mostrados na Tabela 4 foram coerentes com os encontrados na literatura [1-6]. A Tabela 5 mostra as relações entre a partição real ( $L_{P(Real)}$ ) e a partição teórica (apresentadas na tabela acima), a qual, segundo Basu *et al.* [6] varia entre 0,4 e 0,6.

Pela análise da Tabela 5 nota-se que a relação entre a partição real ( $L_{P(Real)}$ ) e a partição teórica das corridas experimentais esteve dentro da faixa citada por Basu *et al.* [6] Já entre as corridas normais, a única que se apresentou dentro desta faixa foi a relação entre a partição real e a partição calculada através do modelo de Turkdogan [1].

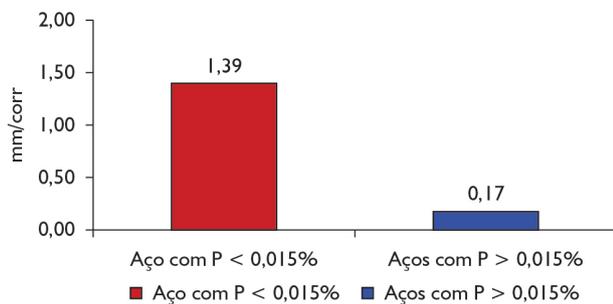


Figura 1. Velocidade do desgaste dos refratários dos convertedores.

Portanto, pode-se afirmar que a desfosforação nas corridas normais foi menos eficiente que nos casos estudados por Basu *et al.* [6] Já as corridas experimentais apresentaram eficiência semelhante aquela estudada pelo autor e, além disso, as modificações propostas atenderam as necessidades do processo desenvolvido pela empresa.

A respeito dos bons resultados dos testes, as velocidades de desgaste do refratário do convertedor, calculados com base em medições de espessura dos tijolos, foram significativamente maiores, como podem ser observadas na Figura 1. Tanto as escórias das corridas normais quanto das corridas experimentais estavam saturadas em MgO, o qual é conhecido por limitar o desgaste do revestimento refratário do equipamento. Entretanto, nas corridas experimentais houve um maior desgaste devido aos maiores teores de FeO e CaF<sub>2</sub> nas escórias experimentais, as quais causaram uma menor viscosidade da escória, associadas às temperaturas elevadas de fim de sopro.

#### 4 CONCLUSÕES

- Os resultados de desfosforação das corridas experimentais foram significativamente melhores que as normais;

#### REFERÊNCIAS

- 1 Turkdogan ET. Fundamentals of Steelmaking. London: The Institute of Materials; 1996.
- 2 Campos VF. Tecnologia de Fabricação do Aço Líquido. 3. ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 1985.
- 3 Turkdogan ET. Assessment of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Activity Coefficients in Molten Slags. ISIJ International. 2000;10(40):964-970. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.40.964>
- 4 Suito H, Inoue R. Thermodynamic assessment of hot metal and steel dephosphorisation with MnO-containing BOF slags. ISIJ International. 1995;3(35):258-265. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.35.258>
- 5 Healy GW. A new look at phosphorus distribution. Journal of Iron and Steel Institute. 1970;208:664-668.
- 6 Basu S, Lahiri AK, Seetharaman S. A Model for Activity Coefficient of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in BOF Slag and Phosphorus Distribution between Liquid Steel and Slag. ISIJ International. 2007;8(47):1236-1238. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.47.1236>
- 7 Magnesita. Contagem: Magnesita; 1939 [acesso em 29 set 13]. Disponível em: <http://etech.lwbref.com/Home/login.aspx>.

Recebido em: 02/04/2013

Aceito em: 12/12/2013

- As maiores remoções de fósforo das corridas experimentais se devem principalmente:
- Ao aumento do nível de oxidação do sistema;
- As alterações realizadas no processo, tal como o aumento do volume de oxigênio soprado e as alterações do padrão de sopro (variação da altura da lança de oxigênio);
- As maiores adições de fundentes;
- O resultado obtido nos testes realizados na ArcelorMittal Tubarão está em consonância com os modelos disponíveis na literatura propostos para descrever o coeficiente de partição de equilíbrio do fósforo, como mostrados neste trabalho;
- Os coeficientes de partição do fósforo calculados no presente trabalho foram coerentes com os dados da literatura para todos os modelos. Porém as relações entre a partição real e as partições calculadas através dos modelos foram menores que as encontradas na literatura, o que mostra que a desfosforação foi menos eficiente neste caso; e
- O efeito colateral do aumento da eficiência da remoção do fósforo foi a elevação da taxa de desgaste do refratário dos convertedores, devido a maior oxidação da escória e da presença de maior quantidade de fluorita, ambos associados às temperaturas elevadas de fim de sopro.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a todas as pessoas que participaram do processo de desenvolvimento da produção dos aços baixo fósforo na área de refino primário e metalurgia de panela, bem como o suporte do laboratório de análises químicas da aciaria da ArcelorMittal Tubarão.