República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1106428-5 B1

(22) Data do Depósito: 07/10/2011

(45) Data de Concessão: 17/04/2018

(54) Título: PROCESSO PARA DESFOSFORAÇÃO EM CONVERTEDOR LD COM ADIÇÕES DE BRIQUETES DE ESCÓRIA DE FESI E FE203

(51) Int.Cl.: C21C 7/064; C21C 7/076; C21C 1/02

(73) Titular(es): SOLVI PRODUÇÃO IMPORTAÇÃO E EXPORTAÇÃO DE INSUMOS INDUSTRIAIS LTDA

(72) Inventor(es): FREDERICO PINHEIRO DA SILVEIRA; GILBERTO SETTE BICALHO

"PROCESSO PARA DESFOSFORAÇÃO EM CONVERTEDOR LD COM ADIÇÕES DE BRIQUETES DE ESCÓRIA DE FeSi E Fe_2O_3"

A presente patente de invenção consiste em processo para desfosforação em convertedor LD com adições de briquetes de escória de Fesi e Fe_2O_3, para atender a crescente necessidade de aços de baixos teores de fósforo.

Atualmente a indústria siderúrgica exige a redução dos elementos residuais no aço, implicando na evolução, na adequação dos processos de fabricação e a obtenção de aços com baixos teores de fósforo. Porém, a melhoria constante das propriedades químicas, físicas e mecânicas dos aços, requer um controle rigoroso do processo de produção, e para que seu desempenho atenda as exigências de utilização, tais controles são vitais para a qualidade e competitividade dos produtos no mercado. A produção de aços com baixos teores de fósforos pode ser obtida utilizando matérias-primas com pequenas quantidades desse elemento ou a adoção do pré-tratamento do ferro-gusa. No entanto possuem algumas desvantagens, como:

- no caso da utilização de matérias-primas com baixos teores de fósforo, demanda uma grande disponibilidade da matéria-prima com pequenas quantidades de fósforo, resultando em um alto custo.

- no caso do pré-tratamento do ferro-gusa para produção de aços com baixos teores de fósforo, implica na redução do teor de silício comprometendo o balanço térmico no convertedor LD e impondo uma prática de sopro com baixa proporção de sucata na carga metálica. Neste caso, trabalha-se com baixo volume de escória, uma vez que a geração de sílica é consideravelmente menor. Os dois casos acarretam aumento significativo do custo do produto final.

Atualmente na desfosforação do aço em convertedor LD, as adições dos fundentes (CaO e CaOMgO) são realizadas no início do sopro, objetivando basicidade entre 4 e 6, o que eleva o consumo dos fundentes utilizados. Desta forma, a adoção da prática com basicidade alta é prejudicial para a reação de desfosforação devido o excesso de CaO na escória

formando cristais sólidos que não interagem com o banho. Além disso, na ultima etapa do sopro, quando o teor de FeO aumenta significativamente, não existe proteção do revestimento refratário e assim, compromete a sua vida útil.

Há também a prática de desfosforação em convertedor LD, onde se trabalha com a basicidade baixa em torno de 2,6 a 3. No entanto, se o volume de escória gerada é muito baixo, o banho fica saturado em MgO, mas com precipitação deste óxido, o que dificulta a reação de desfosforação.

Algumas práticas atuais utilizam minério de ferro como fonte extra de oxigênio no banho, todavia, o minério apresenta teores de elementos prejudiciais à qualidade do aço (P, Mg e S), sendo que tais elementos são incorporados ao banho durante a utilização do minério de ferro. Desta forma, é necessário beneficiar o minério de ferro para a redução das impurezas presentes, o que inviabiliza economicamente a utilização do mesmo.

Para que ocorra a reação de desfosforação é necessário um elevado potencial de oxigênio. Nas práticas atuais as fontes de oxigênio são provenientes da cal e do oxigênio do sopro.

Objetivando a solução desses problemas, foi desenvolvida a presente patente, cujo processo de desfosforação em convertedor LD com adições de briquetes de escória de Fesi e Fe_2O_3 permite a produção de aço com baixos teores de fósforo.

O processo no convertedor LD envolve a realização de uma seqüência de etapas:

Inicialmente, o convertedor LD é basculado a um ângulo de 30 a 40° com a vertical, para o carregamento da sucata sólida; o ferro-gusa é carregado sobre a sucata; o convertedor LD é basculado para a posição vertical para que ocorra o sopro de oxigênio por intermédio de uma lança, sendo que esta lança é refrigerada à água, mantendo-se a uma distância específica em relação ao banho metálico, e o tempo de sopro de oxigênio varia de aciaria a aciaria.

Após alguns minutos do início do sopro são adicionados todos os fundentes (cal calcítica e dolomítica), por intermédio de silos; o minério de ferro e fluorita podem também ser adicionados durante o sopro; alguns

convertedores LD possuem um sistema dinâmico de medição e de amostragem, onde a temperatura e a composição química do aço são determinadas durante o sopro e, antes mesmo do término, ocorrem as correções necessárias para o acerto da composição química e temperatura do aço; a função do convertedor é reduzir as impurezas contidas no banho metálico, tais como: carbono, silício, manganês e fósforo; a escória formada é constituída dos seguintes óxidos, CaO, SiO_2, MgO, FeO, P_2O_5 e outros.

A seqüência de oxidação no convertedor LD contém os seguintes elementos: silício, manganês, carbono e fósforo. No início do sopro todo o oxigênio adicionado ao banho reage preferencialmente com o silício, desde que sua concentração seja maior do que os elementos supracitados. A oxidação do silício é preferencial do que os outros elementos, porque a sua afinidade com oxigênio é maior. A sílica combina com a cal formando fases complexas, por isso apresenta um elevado limite de saturação na escória. Além disso, no início de sopro, ferro e manganês também são oxidados simultaneamente, por apresentar teores elevados, formando rapidamente na superfície do metal uma camada de escória com composição variada. Por último, a oxidação do fósforo só ocorre quando a escória já esta completamente formada, com a cal dissolvida na escória e com teor de FeO elevado, condição obtida ao final de sopro.

A reação de desfosforação ocorre em baixa temperatura e elevado teor de FeO na escória e com o passar do tempo a desfosforação é interrompida devido ao aumento da temperatura do banho e à queda do teor do FeO da escória.

A desfosforação ocorre na interface metal/escória e baseia-se na oxidação do fósforo e fixação simultânea do óxido resultante em um composto do tipo $3CaOP_2O_5$. A oxidação ocorre preferencialmente na interface devido ao alto potencial de oxidação da escória quando comparado com o oxigênio dissolvido no banho. Desta forma, as atividades do fósforo no aço e do óxido P_2O_5 na escória têm importante papel no desenvolvimento da reação. A reação de desfosforação pode ser considerada de acordo com a equação $[P] + 2{,}5FeO_{(esc)} = PO_{2{,}5\ (esc)} + 2{,}5[Fe]$, onde [ ] = componente na fase metal. E a constante de equilíbrio pode ser apresentada pela equação

$Keq=(\%PO_{2,5})/[\%P]*(\%FeO)^{2,5}$, onde o FeO presente na escória entra como fonte de oxigênio para que ocorra a reação de desfosforação.

A reação de oxidação do fósforo depende da temperatura, e a composição da escória formada e a evolução do processo de desfosforação dependem da cinética do processo de formação da escória.

Desta forma, desenvolveu-se o processo de desfosforação em convertedor LD, adotando-se a utilização do briquete de carepa (Fe_2O_3) como fonte de oxigênio para acelerar a velocidade de oxidação da escória para remoção do fósforo e trabalhar com uma basicidade baixa, entre 2,5 a 3, visando reduzir o consumo dos fundentes. No entanto, o volume de escória deve ser mantido na faixa de 80 a 100 kg/t para se garantir um ritmo operacional e a qualidade do aço.

Neste processo, o volume de escória é controlado a partir do teor do silício do gusa por meio da adição de fontes de silício, caso o teor de sílica formada seja inferior ao desejado. Para correção do volume de escória podem ser utilizadas algumas matérias-primas, tais como: silício metálico, ferro-silício e escória de ferro-silício. A utilização do silício metálico ou ferro-silício aumenta o custo de fabricação do aço. Para o presente processo de desfosforação em convertedor LD, o ajuste do volume de escória foi adotada a escória de FeSi e de silício metálico que são passivos ambientais. Este material é adicionado na forma de briquetes para garantir a homogeneidade e rápida incorporação ao banho.

O Processo para desfosforação em convertedor LD com adições de briquetes de escória de FeSi e Fe_2O_3, objeto da presente patente apresenta as seguintes vantagens:

- reduz o tempo de sopro do LD;
- reduz as perdas de corridas por fósforo fora de faixa;
- aumenta a vida útil do convertedor LD;
- reduz a reversão do fósforo para o banho;
- possibilita o aumento da proporção de sucata;

- reduz a possibilidade de formação de cascão na lança e na saia que protege o LD, para que não ocorra projeções de escória e ferro metálico;
- melhora o rendimento metálico.

O processo de desfosforação em convertedor LD com adições de briquetes de escória de FeSi e Fe_2O_3 consiste em três etapas, descritas a seguir:

- ajuste da basicidade de acordo com o teor de fósforo e silício do gusa e o volume de escória de acordo com o teor de silício do gusa;
- adições dos fundentes no início do sopro e entre 50 a 70% do sopro;
- adição do agente desfosforante na segunda metade do sopro.

Ajuste da basicidade de acordo com o teor de fósforo e silício do gusa - Nesta etapa é realizado um balanço de massa para adições dos fundentes, tais como, CaO e CaOMgO, de modo a não ocorrer adições em excesso. Desta forma, evita-se a precipitação de cristais de CaO e de MgO, que é mantido no limite de solubilidade entre 7 a 9%. A utilização do MgO até o referido limite promove a redução do ataque químico ao refratário pela escória, aumentando a vida útil do convertedor LD e os resultados metalúrgicos. Como no processo é estabelecido uma quantidade mínima de adição de fundentes (CaO e CaOMgO) para teores de silício menor ou igual a 0,5%, ocorre a saturação de CaO, o que eleva a temperatura liquidus da escória, reduzindo assim a eficiência da interação metal-escória. Para evitar a redução da taxa de desfosforação, devido à formação dos cristais, é estabelecido um teor mínimo de silício no gusa de 0,7%, o que garante a saturação de CaO sem precipitação, promovendo um abaixamento da temperatura líquidus da escória, aumentando assim a eficácia da interação metal/escória. Caso o teor desse elemento seja inferior a este valor, no convertedor LD adiciona-se briquete de escória de FeSi, para que haja um volume mínimo de escória. As adições de fundentes e o teor mínimo de silício podem variar de acordo com a política operacional de cada aciaria.

Adições dos fundentes no início do sopro e na segunda metade do

sopro - O briquete de escória de FeSi e os fundendes cal calcítica e dolomítica são adicionados no início do processo, sendo que a adição da cal calcítica é fracionada a 50% é realizada no início do sopro e o restante é adicionado na segunda metade do sopro do convertedor LD.

Adição do agente desfosforante na segunda metade do sopro - A adição do briquete desfosforante (Fe_2O_3) é realizada com base na análise de CaO livre da escória no fim de sopro do convertedor LD, conforme a equação

$P_{Fe_2O_3}=(\%CaO_{livre} \times P_{esc} \times PM_{Fe_2O_3})/PM_{CaO}$, onde,

$P_{Fe_2O_3}$ = peso do desfosforante a adicionar (kg);

$\%CaO_{Livre}$ = porcentagem de cal livre presente na escória;

P_{esc} = peso da escória (kg);

$PM_{Fe_2O_3}$ = peso molecular de Fe_2O_3 (g/mol);

PM_{CaO} = peso molecular da cal (g/mol).

A adição do briquete de carepa (Fe_2O_3) é realizada na segunda metade do sopro, antes do inicio da desfosforação do aço, no intuito de reduzir a oxidação do banho e melhorar o rendimento metálico, sem comprometer o resultado metalúrgico do sopro no LD.

A aplicação deste novo processo de desfosforação em convertedor LD garante a redução do tempo de sopro, uma vez que a reversão do fósforo para o banho é minimizada. Através do balanço de massa do convertedor LD é possível otimizar as adições dos fundentes, reduzindo a formação de cristais de CaO, o que melhora a taxa de desfosforação, reduzindo as perdas de corridas por fósforo fora de faixa e, por ter uma escória mais fluida, reduz a possibilidade de formação de cascão na lança. O controle do teor de MgO da escória protege o refratário e, desta forma, aumenta a vida útil do convertedor LD.

REIVINDICAÇÕES

1. **"PROCESSO PARA DESFOSFORAÇÃO EM CONVERTEDOR LD COM ADIÇÕES DE BRIQUETES DE ESCÓRIA DE FeSi E Fe_2O_3", caracterizado por** consistir em processo para a desfosforação em convertedor LD com adições de briquetes de escória de Fesi e Fe_2O_3, apresentando três etapas: ajuste da basicidade de acordo com o teor de fósforo e silício do gusa, e o volume de escória de acordo com o teor de silício do gusa; adições dos fundentes no início do sopro e entre 50 a 70% do sopro; adição do agente desfosforante na segunda metade do sopro.

2. **"PROCESSO PARA DESFOSFORAÇÃO EM CONVERTEDOR LD COM ADIÇÕES DE BRIQUETES DE ESCÓRIA DE FeSi E Fe_2O_3"**, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** compreender etapa de ajuste da basicidade de acordo com o teor de fósforo e silício do gusa e o volume de escória de acordo com o teor de silício do gusa, onde é realizado um balanço de massa para adições dos fundentes tais como, CaO e CaOMgO, que são mantidos no limite de solubilidade entre 7 a 9%, promovendo a redução do ataque químico ao refratário pela escória; nesta etapa do processo é estabelecida uma quantidade mínima de adição de fundentes (CaO e CaOMgO) para teores de silício menor ou igual a 0,5%, ocorrendo a saturação de Cão, o que eleva a temperatura liquidus da escória, e reduz a eficiência da interação metal/escória; o teor mínimo de silício no gusa é de 0,7%, permitindo a saturação de CaO sem precipitação, promovendo um abaixamento da temperatura líquidus da escória, aumentando a eficácia da interação metal/escória; adiciona-se briquete de escória de FeSi, para que haja um volume mínimo de escória.

3. **"PROCESSO PARA DESFOSFORAÇÃO EM CONVERTEDOR LD COM ADIÇÕES DE BRIQUETES DE ESCÓRIA DE FeSi E Fe_2O_3",** de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado por** compreender etapa de adições dos fundentes no início do sopro e entre 50 a 70% do sopro, sendo que o briquete de escória de FeSi e os fundendes cal

calcítica e dolomítica são adicionados no início do processo, sendo que a adição da cal calcítica fracionada a 50% é realizada no início do sopro e o restante é adicionado na segunda metade do sopro do convertedor LD.

4. "PROCESSO PARA DESFOSFORAÇÃO EM CONVERTEDOR LD COM ADIÇÕES DE BRIQUETES DE ESCÓRIA DE FeSi E Fe_2O_3", de acordo com as reivindicações 1 e 3, **caracterizado por** compreender etapa de adição do agente desfosforante na segunda metade do sopro, sendo a adição do briquete desfosforante (Fe_2O_3) realizada com base na análise de CaO livre da escória no fim de sopro do convertedor LD, conforme a equação $P_{Fe_2O_3}=(\%CaO_{livre} \times P_{esc} \times PM_{Fe_2O_3})/PM_{CaO}$, onde $P_{Fe_2O_3}$ = peso do desfosforante a adicionar (kg); $\%CaO_{Livre}$ = porcentagem de cal livre presente na escória; P_{esc} = peso da escória (kg); $PM_{Fe_2O_3}$ = peso molecular de Fe_2O_3 (g/mol); PM_{CaO} = peso molecular da cal (g/mol); a adição do briquete de carepa (Fe_2O_3) é realizada na segunda metade do sopro, antes do inicio da desfosforação do aço, reduzindo a oxidação do banho.