

## **3 Revisão Bibliográfica**

### **3.1. Efeito do Fósforo nos Aços**

O fósforo se dissolve na ferrita, endurecendo-a ocasionando a fragilidade a frio dos aços. Isso significa baixa resistência ao choque e baixa tenacidade, o que é acentuado pelo aumento da porcentagem de carbono. Além disso, é um dos elementos responsáveis pelos fenômenos de fragilidade do revenido. Por isso, o teor máximo deste elemento é rigorosamente controlado nos aços e situa-se entre 0,005 e 0,1%, dependendo da qualidade desejada e da aplicação a que se destina o aço. Embora o fósforo apresente algumas vantagens, como o aumento da resistência ao desgaste e à corrosão, melhoria na usinabilidade dos aços de corte rápido e aumento da resistência mecânica, seus aspectos prejudiciais nos aços predominam, sendo ele considerado impureza <sup>(3)</sup>.

#### **3.1.1. Resistência**

De acordo com BLOOM *et al.* <sup>(4)</sup> o fósforo é um dos mais potentes elementos que aumentam a resistência mecânica por solução sólida na ferrita. Portanto, pequenas adições de fósforo são utilizadas para aumentar a resistência de aços de baixo carbono a baixo custo.

A Figura 4 compara a mudança na tensão de escoamento inferior do aço carbono em função da adição de liga de vários elementos comuns.

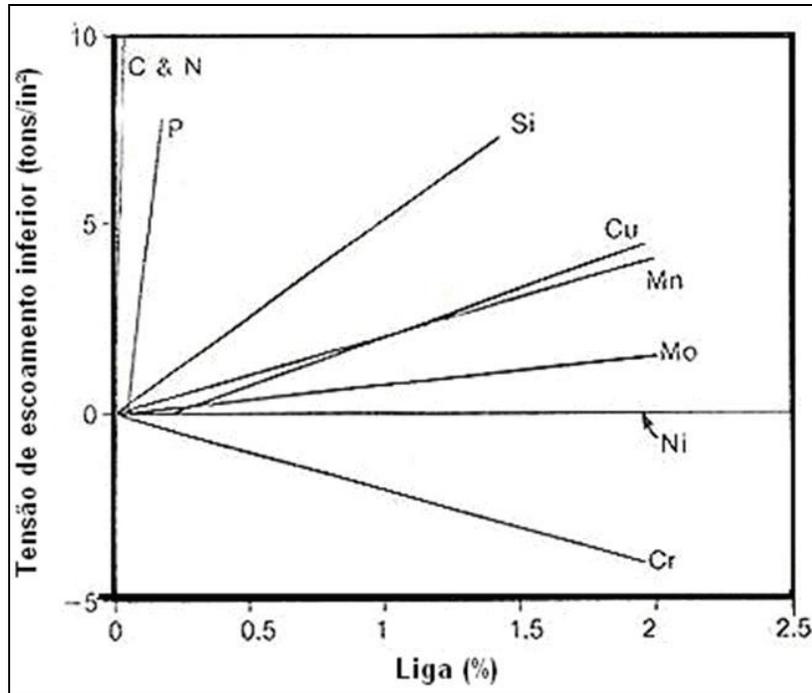


Figura 4 – Mudança na tensão de escoamento inferior do aço carbono em função da adição de liga de vários elementos comuns <sup>(4)</sup>.

Entre os elementos considerados, somente o carbono e o nitrogênio produzem um melhor efeito de endurecimento do aço do que o fósforo. Isso está relacionado com o fato de o fósforo entrar na estrutura cristalina como soluto substitucional, enquanto o carbono e o nitrogênio são solutos intersticiais na ferrita. Contudo, a adição de somente 0,1% de P (por peso) aumenta o limite de escoamento em cerca de 60 MPa, conforme Figura 5.

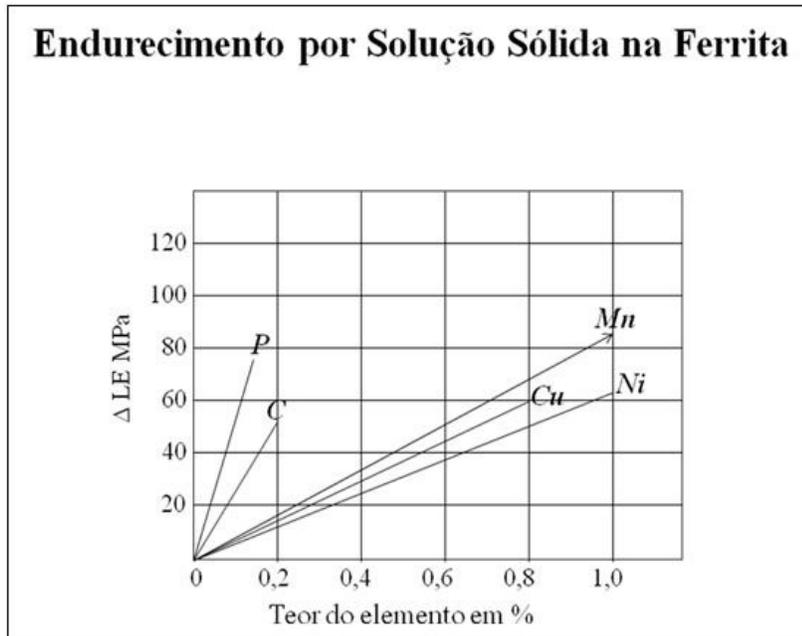


Figura 5 - Variação do Limite de escoamento do aço carbono em função da adição de liga de vários elementos comuns <sup>(5)</sup>.

Um efeito semelhante do fósforo é observado no limite superior de escoamento. Além disso, o efeito de reforço do fósforo não parece ser sensível ao teor de carbono no aço.

Para um aço recozido, o encruamento tem uma influência estabilizadora na deformação plástica que atrasa fratura e realça a ductilidade. Alta capacidade de encruamento é importante para produtos que exigem uma grande conformabilidade. Assim, é razoável estabelecer que a capacidade de encruamento na ferrita não é seriamente prejudicada por diluir adições de fósforo.

### 3.1.2. Ductilidade

O efeito do fósforo no endurecimento do aço é acompanhado por concomitante diminuição na ductilidade. Por exemplo, a Figura 6 mostra a relação entre a diminuição no alongamento e o aumento da resistência a tração resultante de adições de P, Mn e Si para *Ti-stabilized, ULC steel*. Assim, fósforo (e outros elementos de liga) diminui a conformabilidade de modo que o equilíbrio entre esta e a resistência deve ser considerado na concepção de aços conformados de alta resistência. Para altos teores de fósforo (dependente da

composição, processamento, etc.), a ductilidade é severamente limitada pelo fenômeno de fragilização associados com segregação de fósforo nos contornos de grãos <sup>(4)</sup>.

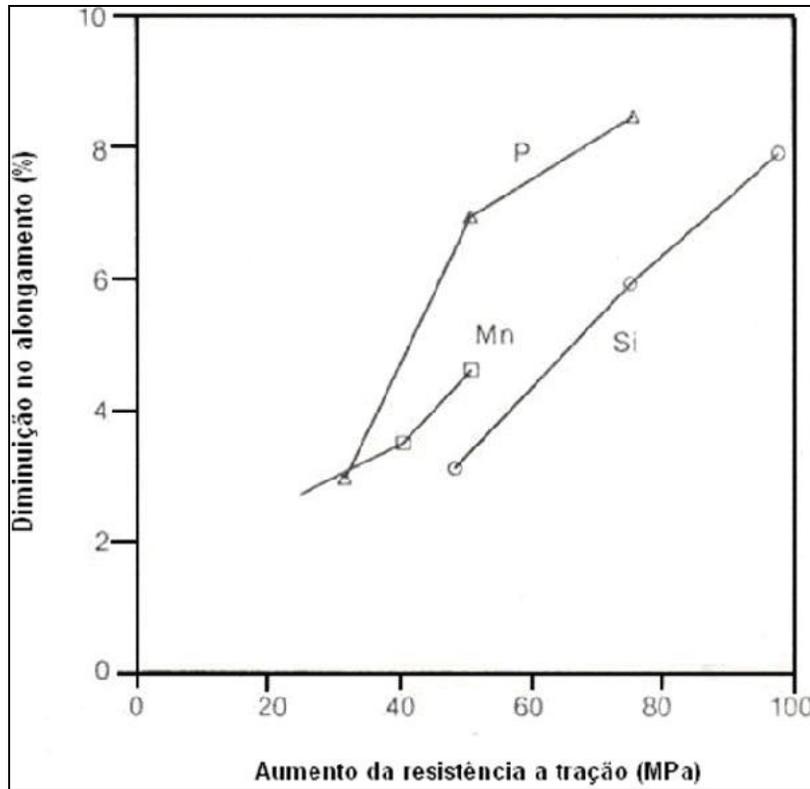


Figura 6 – relação entre a diminuição no alongamento e o aumento da resistência a tração resultante de adições de P, Mn e Si <sup>(4)</sup>.

### 3.1.3. Fenômenos de Fragilização

Aços baixo carbono são de grande importância tecnológica devida sua boa combinação de resistência, ductilidade e dureza. A partir da discussão anterior, ficou evidente que o fósforo é usado para aumentar a resistência dos aços. No entanto, existe vários mecanismos distintos pelo qual a adição do fósforo pode causar fragilidade no aço, assim reduzir sua tenacidade e possivelmente causando a quebra durante o processamento, fabricação ou serviço. Cada mecanismo requer uma interação específica entre a química do aço, história do processamento termomecânico e condições de serviço para que ocorra a fragilização. A fragilização pode ser medida por uma perda de ductilidade a tração, um aumento na temperatura de transição dúctil/frágil ou diminuição na

absorção de energia durante a fratura. Geralmente, fenômeno de fragilização torna-se mais importante quando temperatura de trabalho é reduzida. Assim durante a concepção do aço, deve-se cuidadosamente, analisar a temperatura mínima de trabalho na aplicação pretendida para evitar o efeito de fragilização e ou perda de resistência <sup>(4)</sup>.

### **3.2. Ocorrências do Fósforo nos Minérios de Ferro**

A forma sobre a qual o fósforo se encontra associado nos minérios de ferro dependerá da origem geológica das diversas jazidas, os teores de fósforo nas matérias-primas destinadas às rotas siderúrgicas apresentam variações consideráveis.

Os depósitos de enriquecimento hipogênicos teriam sido formados por processos tectônicos/metamórficos (metassomáticos) agindo sobre os itabiritos, gerando corpos de hematita compacta que ocorrem geralmente em formas irregulares, envolvidos via de regra por outros tipos de hematita e/ou itabiritos. Neste tipo de depósito ocorre a substituição do quartzo dos itabiritos por óxidos carregados para o local por fluídos quentes originados em profundidade (fluídos hidrotermais). Os corpos de hematita compacta variam tipicamente entre 5 e 50 milhões de toneladas e o teor de ferro é superior a 66%.

Os depósitos de enriquecimento supergênico formaram-se a partir do intemperismo dos itabiritos. Nestes depósitos ocorrem as substituições do quartzo e outros minerais do itabirito pelo ferro trazido por soluções frias originadas à superfície da terra (águas meteóricas). Estes minérios são geralmente pouco profundos, ocorrendo de 0 a 50 m, e diminuem de teor com o aumento da profundidade. Comumente, são de teor mais alto de fósforo do que outros tipos de minério <sup>(6)</sup>.

Pode ser observado na Figura 7, um esquema ilustrando os mecanismos de formação dos depósitos minerais.



Figura 7 - Formação Mineralógica e Microestrutural de Minérios de Ferro para Pelotização <sup>(7)</sup>.

As inúmeras pesquisas para caracterização mineralógica do fósforo contido nos minérios de ferro, ainda não conseguiram definir qual é o principal mineral portador de fósforo. Esta dúvida é causada pelas variadas formas de ocorrência do elemento em questão, nos minérios de ferro. Pelos estudos de microsonda eletrônica, pode-se inferir que o fósforo se localiza salpicado nas goethitas, em inclusões discretas, extremamente pequenas. Pode-se dizer que estas associações são muito peculiares e que dependem de uma série de fatores, tais como: localização da jazida, gênese, mineralogia, etc, portanto não é possível definir uma regra geral <sup>(6,8,9,10)</sup>.

Segundo KOKAL <sup>(apud 8)</sup> o fósforo pode ocorrer como um material primário do tipo encontrado em fosforitos (apatita ou francolita) em coexistência com minérios de ferro. Pode também ser mineral secundário redepositado, ou formando soluções sólidas com minerais oxidados de ferro. Em depósitos intemperizados, o fósforo pode ser encontrado na forma de solução sólida nas goethitas ou associado (contido) a minerais secundários portadores de ferro e alumínio. É muito difícil a identificação específica dos minerais portadores de fósforo, o que torna a sua remoção também mais ineficiente.

GRAHAM <sup>(apud 8)</sup> diz que o teor de fósforo é alto nas goethitas, mas também é detectado nas hematitas. A capacidade da goethita e da hematita em

aceitarem o fósforo é devido a sua estrutura compacta, onde os interstícios tetraédricos têm um tamanho suficiente para alojar o íon de fósforo.

Nas investigações de MORRIS <sup>(8)</sup>, constatou-se pelas teorias que, provavelmente, o fósforo encontra-se adsorvido sobre a superfície da goethita formando ligações binucleares do tipo Fe-O-P-O-Fe. Este autor defende a teoria de que o maior teor de fósforo nas goethitas é causado pela maior área superficial dos cristais finamente granulados deste mineral.

Estudos conduzidos por LER e STANFORTH <sup>(apud 11)</sup> sugerem que a interação entre fosfato e goethita inclui adsorção ternária/ precipitação superficial bem como formação de um complexo superficial. Os processos de adsorção ternária e precipitação superficial envolvem a dissolução do cristal de goethita e a subsequente adsorção de ferro na superfície de ligação com o fosfato. A superfície de precipitação dos ânions envolvidos no modelo engloba a dissolução do cristal de goethita que provê os íons ferro na estrutura cristalina. O processo proposto é esquematizado na Figura 8. As etapas envolvidas são as seguintes:

Etapa 1 – A chegada do fosfato forma um complexo mono ou bidentado com as hidroxilas, na superfície da goethita (estudos revelam à possibilidade de ambas as formas).

Etapa 2 – O fosfato adsorvido age como um sítio de sorção para ferro dissolvido, formando um complexo ternário e reduzindo a concentração de ferro em solução.

Etapa 3 – A goethita é dissolvida para então fornecer o íon ferro em solução, que pode assim adsorver fosfato em sua superfície. Tem sido mostrado que ânions adsorvidos podem formar complexos ternários com metais em solução.

Etapa 4 – O ferro adsorvido age como um sítio de sorção para o fosfato, e o processo continua.

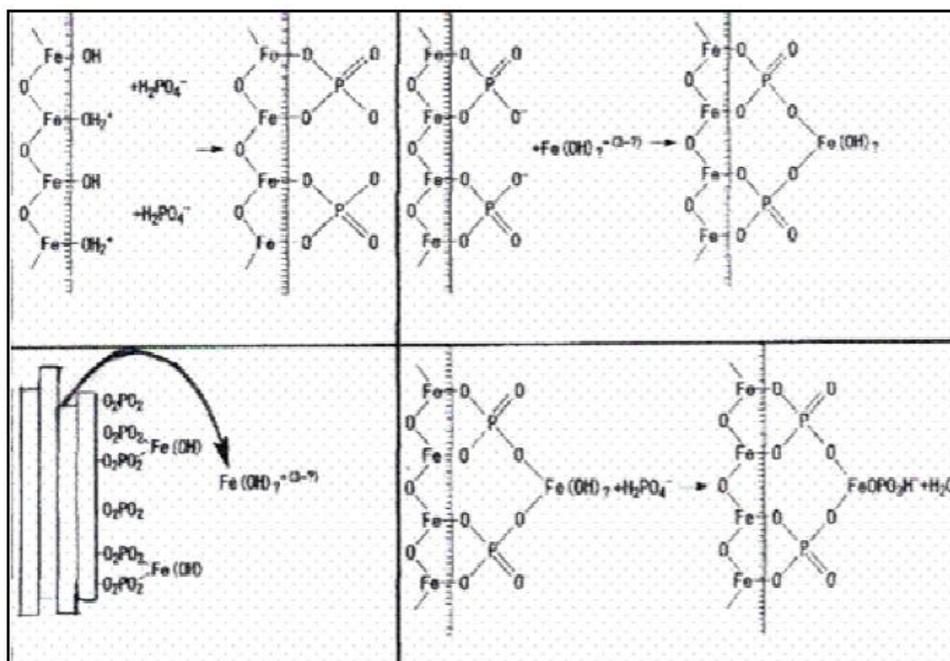


Figura 8 – Esquema do processo de precipitação de fósforo LER e STANFORTH (apud 11).

Estudos realizados com minério de ferro da região de Itabira (MG) comprovaram a existência de fosfatos aluminosos hidratados preenchendo, em espessuras milimétricas, fraturas do minério de ferro xistoso – hematita, em cristais placóides, bastante fraturada. Os minerais identificados, por microscopia ótica, foram: wavellita (maior quantidade), traços de wardita (menor quantidade), ceruleolacita (identificação duvidosa) e lehiita (associada à wavellita, preenchendo certas cavidades) BARBOUR e COUTINHO (apud 8).

Nos estudos realizados por COELHO, ARAÚJO e SILVA (apud 8) de remoção do fósforo contido no minério de ferro da Mina de Alegria, da Samitri, não foi possível identificar os minerais portadores de fósforo. As principais conclusões obtidas estão em concordância com as hipóteses levantadas, anteriormente, pelos vários pesquisadores citados, isto é, a maior associação do fósforo foi encontrada junto das goethitas / limonitas e não com os minerais hematíticos. Entretanto, os teores de P, Si, Al e Fe variaram bastante nas amostras estudadas. Os autores destes estudos sugerem que devam existir minerais argilosos, contendo fósforo na estrutura, ou adsorvido na superfície, como grãos de tamanho submicrométricos, que estariam preenchendo fraturas ou até mesmo poros.

### **3.3. Samarco Mineração S. A. – Processo Produtivo**

A Samarco Mineração entrou em operação em 1977 e, desde o início, destaca-se no cenário mundial da mineração de ferro pelo seu pioneirismo e uso de tecnologia de ponta. Até o ano 2000, o controle acionário da Samarco pertencia em 51% à S.A. Mineração Trindade (Samitri), do Grupo Belgo, e 49% ao grupo australiano BHP (*Broken Hill Proprietary*). A partir de maio de 2000, a Companhia Vale do Rio Doce (CVRD) e a BHP Brasil passaram a ter o controle acionário da Samarco, com 50% das ações cada uma <sup>(1)</sup>.

As atividades industriais da empresa se desenvolvem na **Unidade de Germano**, localizada no estado de Minas Gerais, próximo à cidade de Mariana, onde fica a mina e as instalações de concentração de minério de ferro, e na **Unidade de Ponta Ubu**, no estado do Espírito Santo, local onde se encontram as usinas de pelotização e o terminal portuário da empresa <sup>(1)</sup>.

#### **3.3.1. Operações de Mina**

A Samarco extrai o minério das minas a céu aberto do Complexo e Alegria, localizado nas cidades de Mariana e Ouro Preto, em Minas Gerais. A lavra do ROM e remoção de estéreis é realizada com equipamentos móveis que alimentam um sistema de correias de longa distância até as plantas de beneficiamento. O processo de mineração inicia-se com a definição do sequenciamento da mineração por lavra das diferentes frentes em função dos tipos mineralógicos, teores de ferro, fósforo, alumina e perda por calcinação, tornando possível atender os requerimentos de qualidade e massa para a operação de concentração <sup>(12)</sup>.

As reservas conhecidas são estimadas em 2,1 bilhões de toneladas, suficiente para operar até 2052 <sup>(12)</sup>, com os ritmos de produção de 33,5mt/ano de produtos (pelotas e pellet feed).

#### **3.3.2. Processo de Concentração**

Os minérios provenientes das frentes de lavra têm suas distribuições granulométricas ajustadas para alimentar os concentradores. A operação de britagem a seco é conduzida em duas plantas cujas capacidades somadas são de 36 milhões de toneladas ano. Nas plantas de concentração o minério é

moído, deslamado, passa por estágios de flotação convencionais associados à remoagem e espessamento. A etapa de moagem promove a liberação do mineral de ferro das gangas. A deslamagem prepara o minério para flotação, eliminando as partículas ultrafinas. A fase de concentração emprega grandes células de flotação convencionais, seguidas por colunas. O processo utiliza amido como depressor do mineral de ferro e amina como coletor do quartzo, os reagentes promovem a separação do mineral de interesse contendo o ferro, daqueles minerais da ganga contendo principalmente a sílica, que é o caso do quartzo, a alumina, caso dos argilominerais como a caulinita e a gibbsita. Porém esse processo não é capaz de eliminar o fósforo, pois esse está presente associado aos minerais de ferro, presente na estrutura cristalina principalmente das goethitas e, secundariamente, das hematitas <sup>(12)</sup>.

A operação de remoagem ajusta as partículas à distribuição de tamanhos necessária ao transporte via mineroduto e as especificações do processo de pelletização <sup>(12)</sup>.

O transporte do minério de ferro da mina até as plantas de pelletização é feito através de dois minerodutos de, aproximadamente, 400 km de extensão, o qual representa, para a Samarco, a inovação, o espírito empreendedor, o diferencial competitivo e o uso de tecnologia que tornou possível a exploração do minério e a posterior agregação de valor, transformando-o em pelotas de minério de ferro destinadas tanto ao emprego em alto-fornos, para a produção de um gusa de melhor qualidade, como à utilização na aciaria elétrica, após a obtenção do ferro-esponja em reatores de redução direta <sup>(1)</sup>.

Atualmente, a capacidade de produção das plantas de pelletização é da ordem de 21,5 milhões de toneladas de pelotas por ano, destinadas à Indústria Siderúrgica. Toda a produção da Samarco é exportada através do Terminal Marítimo de Ponta Ubu e direcionada a clientes de todos os continentes <sup>(1)</sup>.

### **3.3.3.**

#### **Processo Samarco de Pelotização de Minério de Ferro**

O processo de pelletização de minério de ferro tem como objetivo a aglomeração de finos visando à formação de pelotas cruas e, posteriormente, queimadas, com características físicas, químicas e metalúrgicas adequadas à sua utilização nos processos posteriores. A pelletização envolve, portanto, as etapas de pelotamento e queima e os testes de controle de qualidade <sup>(1)</sup>.

### 3.3.3.1. Pelotamento

Na etapa de pelotamento, o minério de ferro devidamente preparado, já tendo recebido os aditivos necessários, é alimentado nos discos pelotizadores, onde se inicia a formação das pelotas cruas. Ao ser alimentada no disco a mistura contendo minério de ferro, umidade, carvão, calcário e bentonita sofre um “rolamento” dentro do prato pelotizador, em sentido circular, provocado inicialmente pela rotação e inclinação do disco. Com este movimento, as partículas sólidas, revestidas por uma película de água, se tocam em vários pontos formando pontes líquidas produzidas principalmente pela tensão superficial da fase líquida. Com a formação destas pontes, inicia-se o estágio de crescimento do aglomerado e, posteriormente, das pelotas que vão se formando. A Figura 9 mostra os principais componentes de um disco pelotizador e ilustra, esquematicamente, o seu princípio de funcionamento <sup>(1)</sup>.

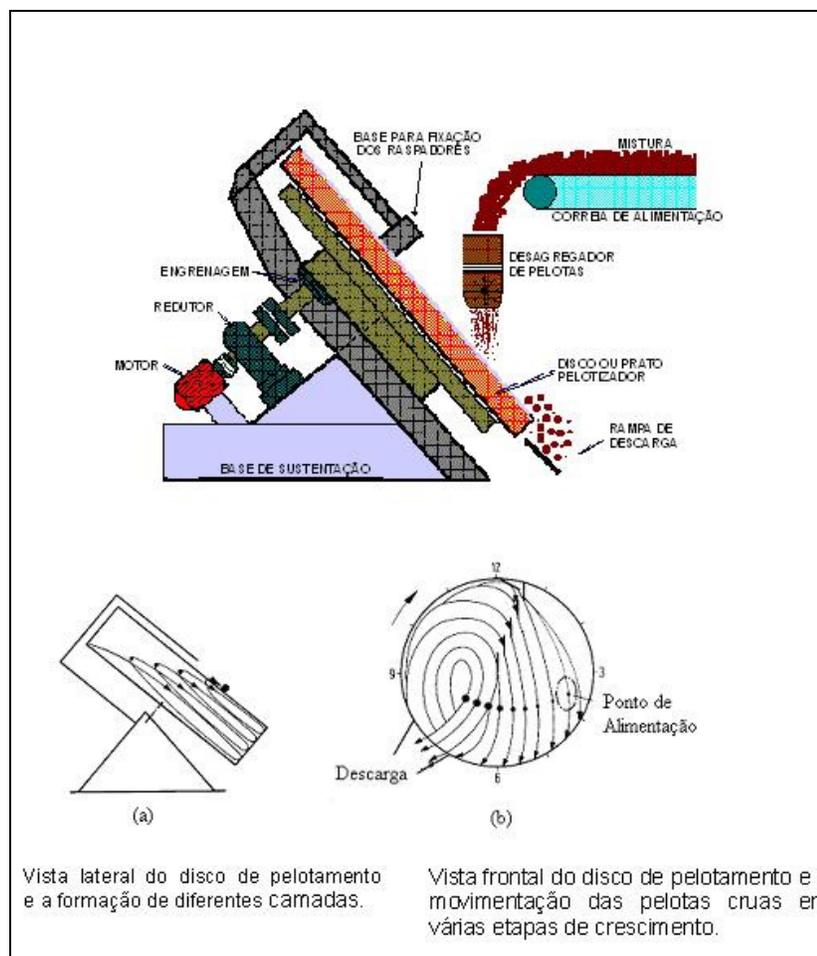


Figura 9 - O disco de pelotamento e seu princípio de funcionamento ARAÚJO <sup>(apud 1)</sup>.

Para que a formação das pelotas se faça de forma homogênea, gerando um produto de boa qualidade, torna-se necessário que o material a ser alimentado no disco esteja bem controlado quanto às suas características físicas e químicas e, ainda, que o equipamento pelotizador trabalhe em perfeitas condições operacionais, permitindo, desta forma, a estabilidade requerida ao processo. As principais variáveis operacionais do disco são: tonelagem horária de alimentação, velocidade de rotação, inclinação e características do equipamento (profundidade útil, inclinação de raspadores, camada de fundo, etc.) <sup>(1)</sup>.

Ao serem descarregadas nos discos, as pelotas cruas passam por um processo de classificação individual por disco, sendo, posteriormente, reclassificadas na alimentação do forno de endurecimento. O objetivo desta etapa é manter a maior uniformidade possível na alimentação do forno, melhorando, conseqüentemente, o acabamento superficial das pelotas e as condições operacionais do forno de endurecimento <sup>(1)</sup>.

### **3.3.3.2. Queima**

Para que as pelotas formadas nos discos pelotizadores possam resistir às operações de manuseio e transporte até o cliente, ou seja, estocagem no pátio, carregamento, transporte e descarga do navio, e para que suportem as pressões e os choques térmicos dentro do forno do cliente, durante sua transformação em ferro gusa (alto-forno) ou ferro-esponja (redução direta), torna-se necessário submetê-las a um tratamento térmico cuidadoso e bem balanceado, proporcionando às mesmas as resistências físicas e mecânica apropriadas. Este tratamento recebe o nome de “processo de endurecimento” ou “processo de queima” e é realizado num forno tipo grelha móvel, também conhecido simplesmente como “forno de endurecimento”. A Figura 10 ilustra esquematicamente este tipo de forno e o seu princípio de funcionamento <sup>(1)</sup>.

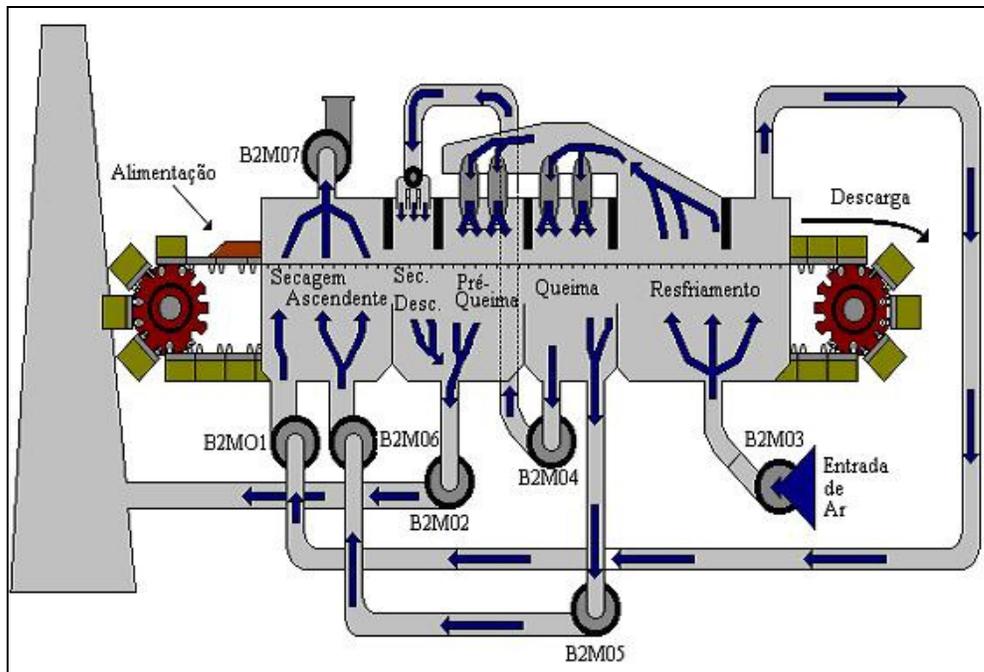


Figura 10 - Forno de pelotização <sup>(1)</sup>.

Após o pelotamento e a classificação nas mesas de rolos, as pelotas cruas, cuja distribuição de tamanho se situa na faixa entre 18 e 8 mm de diâmetro, passam pelas seguintes etapas: (1) alimentação na grelha, (2) secagem ascendente e descendente, (3) pré-queima, (4) queima e (5) resfriamento (primário e secundário) <sup>(1)</sup>. Na zona de queima, as pelotas experimentam um fluxo gasoso descendente, em níveis de temperatura da 1000 a 1380°C, conforme o perfil térmico ilustrativo da Figura 11.

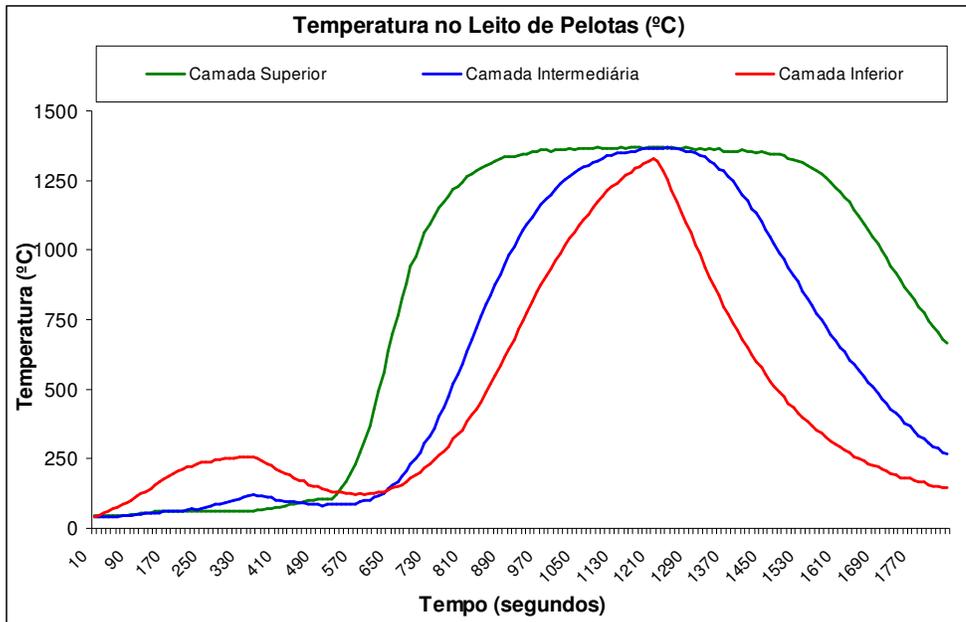


Figura 11 – Perfil térmico ilustrativo de um ciclo de endurecimento obtido em *pot grate* para simulação de processos industriais.

O calor produzido pela queima do óleo combustível ou gás natural, juntamente com o calor contido no ar proveniente da zona de resfriamento, é transferido às pelotas, via fluxo gasoso, até o ponto em que se inicia a combustão do carvão finamente disperso no interior das mesmas, gerando-se, com isso, mais calor, agora de dentro para fora das pelotas. Parte do calor envolvido no processo de queima é utilizada nas reações químicas entre os constituintes do minério, do calcário e da bentonita. Essas reações e a sinterização das partículas minerais propiciam o endurecimento das pelotas, conferindo a elas resistência física necessária para serem transportadas da descarga da grelha até o forno de redução do cliente <sup>(1)</sup>, no entanto contribuição das pontes sólidas, intergranulares conforme Figura 12, formadas pelas fases escorificadas para resistência física das pelotas é significativamente menor do que a contribuição das fases cristalinas derivadas do processo de sinterização <sup>(13)</sup>.

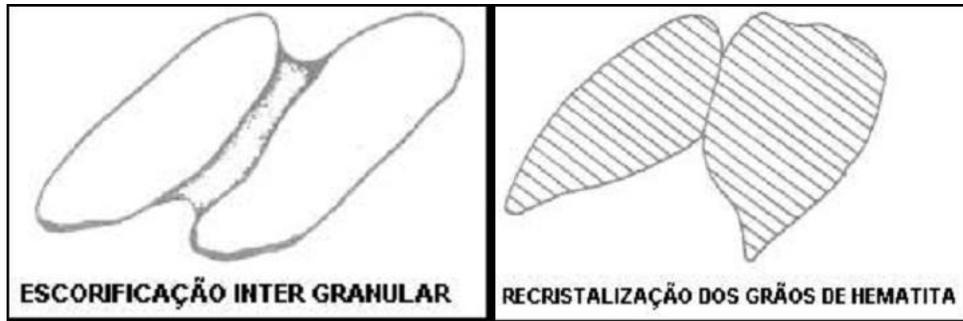


Figura 12 – Formação de fases escorificadas e recristalização intergranuladas <sup>(14)</sup>.

A sinterização das partículas do minério de ferro corresponde à recristalização e crescimento dos grãos de Hematita, este fenômeno inicia-se por volta de 1100 °C e o vigor desta união depende da temperatura alcançada, do tempo de permanência nela e da área superficial do minério. A presença de CaO favorece a difusão atômica, aumentando a mobilidade de elétrons entre as partículas que formam a estrutura das pelotas, uma vez que, ao reagir com a hematita e com a sílica, o CaO forma fases escorificadas fundidas, cujo ponto de fusão se encontra em torno de 1250°C. A fase líquida, capaz de dissolver algumas das partículas sólidas, produz um caminho de transporte que é geometricamente o mesmo caminho pelo contorno do grão na sinterização de fase sólida <sup>(13)</sup>.

As equações de 1 a 11 mostram a sequência de reações das fases escorificadas esperadas acontecer no processo de endurecimento <sup>(13)</sup>.

Vaporização da umidade / condensação entre 60 a 200 °C:



Decomposição da goethita entre 200 a 500 °C:



Oxidação do Carvão entre (500 – 800 °C):

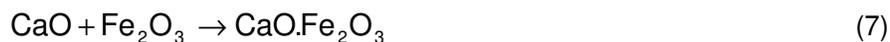


Decomposição de Carbonatos entre (550 – 800 °C):



Reações de Escorificação entre (900 – 1400 °C):

Ferritas



Silicatos



O comportamento termodinâmico dos componentes da composição das pelotas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode ser analisado dos dados termodinâmicos provenientes das soluções ternárias dos diagramas de estabilidade de fases que embora representem condições de equilíbrio, podem ser utilizadas como uma forma bastante aproximada das condições práticas de trabalho. A Figura 13 ilustra, dentre uma infinidade de diagramas existentes, a representação ternária da projeção da superfície *liquidus* do sistema  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , considerando condições de equilíbrio <sup>(15)</sup>.

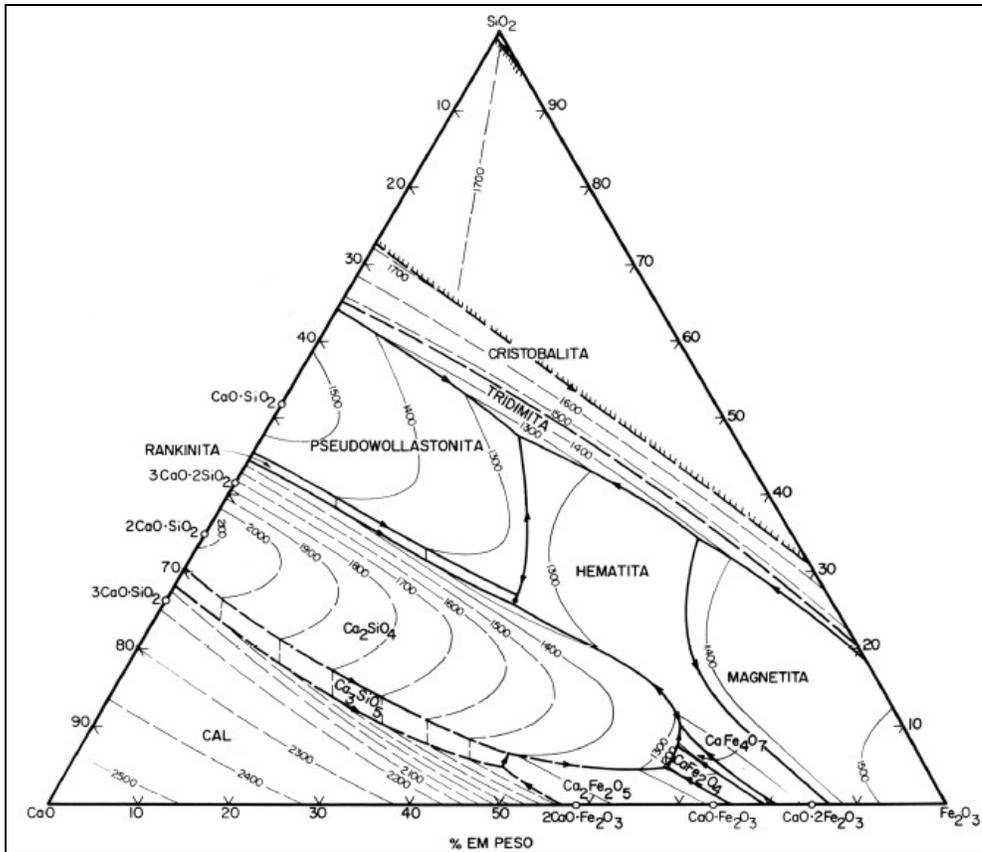


Figura 13 - Diagrama ternário do sistema CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> MUAN (apud <sup>15</sup>).

As isotermas do diagrama representado permitem estudos detalhados das composições às temperaturas especificadas. Cada isoterma deve ser interpretada como sendo um corte horizontal do prisma de base triangular, realizado à temperatura especificada, e os lados do triângulo representam as projeções, sobre a base, dos três diagramas binários correspondentes aos três pares de componentes<sup>(15)</sup>. Como exemplo de diagrama binário, o sistema CaO-SiO<sub>2</sub> está representado na Figura 14. Os efeitos da presença de CaO, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na composição da escória que compõe as pelotas de minério de ferro, bem como sua associação com o perfil de temperatura de queima e o tempo de permanência nestas temperaturas, foram estudadas por diversos pesquisadores (13, 16 e 17), para determinar o comportamento físico e metalúrgico desses aglomerados.

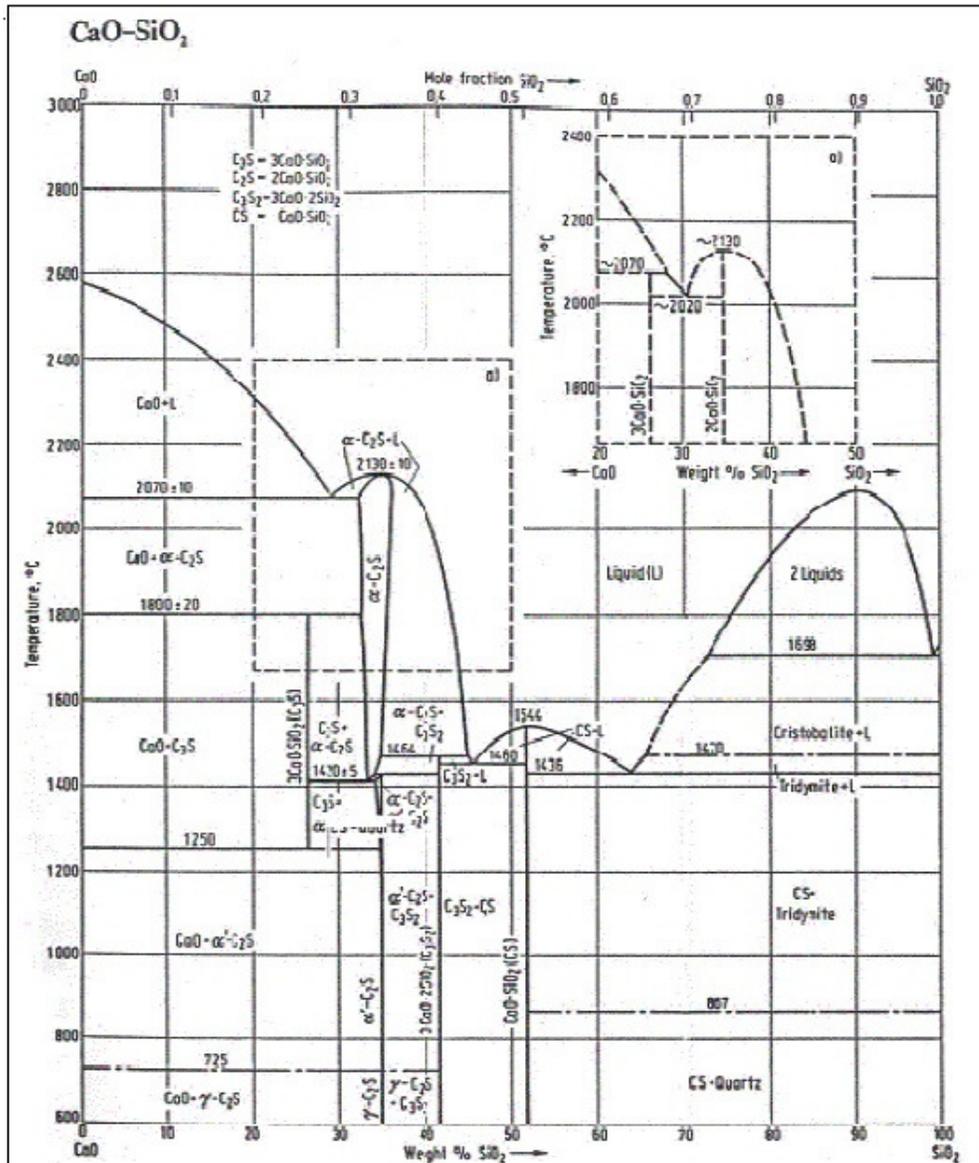


Figura 14 - Diagrama binário do sistema CaO-SiO<sub>2</sub> MUAN (apud 15).

### 3.3.3.3. Produtos da Samarco Mineração S.A.

A Samarco produz pelotas para fornos de redução direta (PDRMX), pelotas para altos-fornos (PBFSTD) e ainda finos de minério de ferro denominados: *pellet-feed* com baixo teor de sílica (<1,10%), *pellet-feed* com teor de sílica médio (< 1,5%) e *pellet-screenings* <sup>(1)</sup>.

As pelotas para fornos de redução direta, PDRMX, são utilizadas em processos que exigem matérias-primas com baixo teor de impureza para a

produção do DRI, o qual é misturado a sucatas e ferro-gusa para a produção de aço em fornos elétricos a arco. As pelotas para altos-fornos possuem teor de impureza médio e destinam-se à produção de ferro. O ferro-gusa é transformado em aço nas aciarias convencionais (LD) ou aciarias elétricas. Os finos de minério concentrado, produzidos na Samarco, destinam-se à produção de pelotas em outras empresas. O *pellet-screening* é empregado no processo de sinterização das indústrias siderúrgicas, onde é aglomerado para formar o sinter, material largamente utilizado como matéria-prima em altos-fornos <sup>(1)</sup>.

### 3.3.4. Especificação da Pelota

As especificações químicas das pelotas PDRMX e PBFSTD fornecidas pela SAMARCO pode ser observada na Tabela 1. A segunda coluna, desta tabela, apresenta os padrões ISO utilizados para determinação experimental dos parâmetros químicos .

Tabela 1 – Especificação química da Pelota PDRMX e PBFSTD <sup>(18)</sup>.

ANÁLISE QUÍMICA - (% base seca)		PDRMX Típica	PBFSTD Típica
Fe	(ISO 2597)	67,90	66,72
FeO	(K2Cr2O7 titrant)	0,20	0,29
SiO <sub>2</sub>	(ISO 11535)	1,23	2,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(ISO 11535)	0,49	0,50
CaO	(ISO 11535)	0,76	1,64
MgO	(ISO 11535)	0,087	0,15
P	(ISO 4687)	0,041	0,046
S	(ISO 9686)	0,002	0,004
H <sub>2</sub> O	(ISO 3087)	1,49	1,44
Cu	(ISO 11535)	0,003	0,003
TiO <sub>2</sub>	(ISO 11535)	0,039	0,046
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(ISO 11535)	0,007	0,007
Na <sub>2</sub> O	(ISO 11535)	0,04	0,036
K <sub>2</sub> O	(ISO 11535)	0,008	0,011
Mn	(ISO 11535)	0,053	0,057
Zn	(ISO 11535)	0,002	0,002
B <sub>2</sub>		0,61	0,82

### 3.4. Elementos Residuais

A especificação química dos produtos da Samarco, em comparação com as especificações das pelotas dos mais importantes exportadores mundiais, apresenta menores teores de elementos residuais, exceto pelo maior teor de fósforo, conforme Figura 15 e Figura 16.

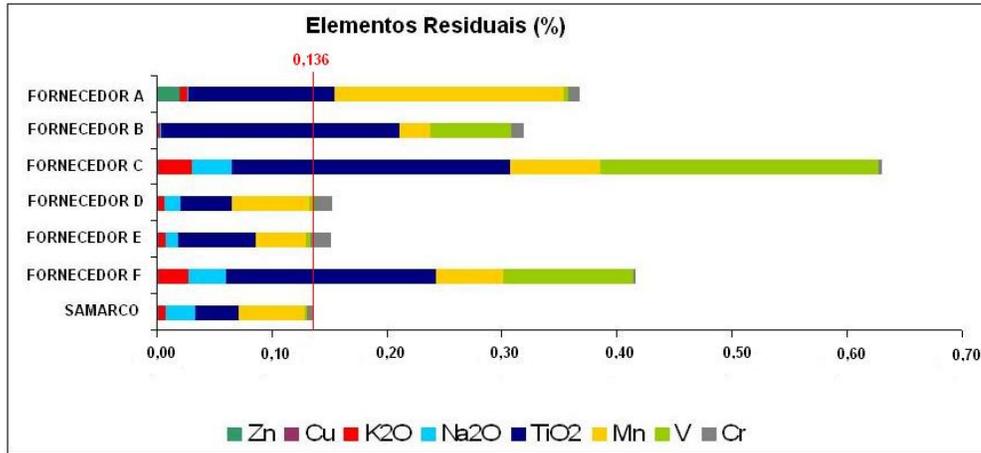


Figura 15 – Teor de Elementos Residuais contidos na Pelota <sup>(19)</sup>.

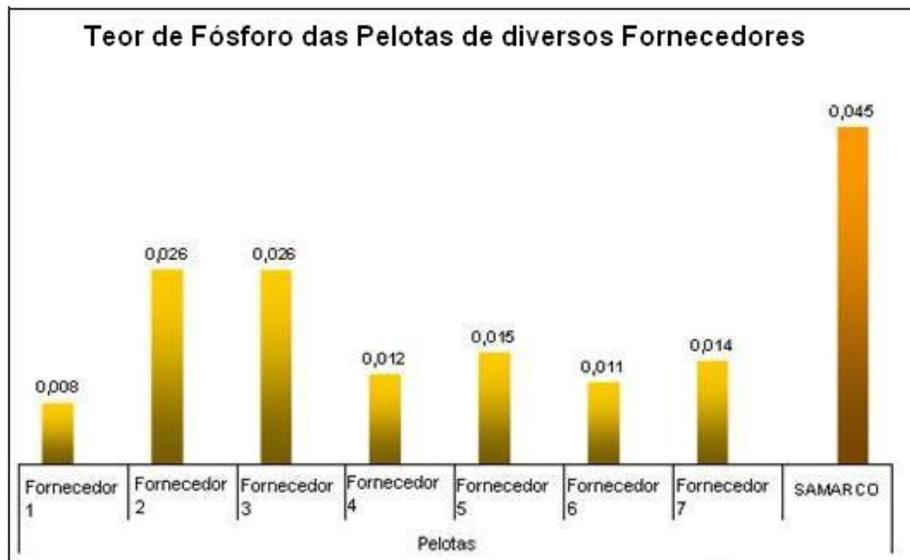


Figura 16 - Teor de fósforo nas pelotas de vários fornecedores <sup>(19)</sup>.

### 3.5.

#### **Tentativas para Redução do Teor de Fósforo de Minérios Itabiríticos do Complexo de Alegria**

Em 1988 a COELHO, ARAÚJO e SILVA <sup>(10)</sup> desenvolveram um trabalho intitulado ESTUDO DO FÓSFORO NO MINÉRIO DE FERRO DA MINA DE ALEGRIA, cujos objetivos eram caracterizar a ocorrência do fósforo nos minérios e desenvolver técnicas para redução de seus teores. As conclusões principais desse trabalho foram: não foi possível identificar os minerais portadores do fósforo; o emprego da técnica de concentração por cominuição, escrubagem e separação por tamanho para a redução do teor de fósforo foi pouco efetivo.

Em 1991 CURI <sup>(9)</sup> em sua dissertação, ESTUDO PARA A REDUÇÃO DO TEOR DE FÓSFORO EM MINÉRIOS DE FERRO, empregou com sucesso um processo alternativo de redução do fósforo por lixiviação ácida com HF. Foram realizados testes de lixiviação variando-se as condições operacionais, tempo, temperatura, concentração do agente lixiviante. Não foi possível, no entanto, inferir sobre um possível ou provável mineral.

Em 1992 FONSECA <sup>(20)</sup> elaborou uma dissertação sobre o ESTUDO MINERALÓGICO DO “PELLET FEED FINES” visando Redução do Teor de Fósforo. Foi feita uma aplicação de um método alternativo para redução de teor de fósforo, através de processo piro e hidrometalúrgico, a partir de tratamentos térmicos e lixiviação ácida sob diferentes condições. As lixiviações ácidas com HF e HCl mostraram melhores resultados, se comparado com o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o HNO<sub>3</sub>. A influência da temperatura nos rendimentos de remoção do teor de fósforo é significativamente maior após tratamento a 1200°C, comparativamente ao tratamento a 100°, 500° e 800°C. O tempo é um fator predominante na cinética de lixiviação.

Em 1994 RABELO <sup>(21)</sup> fez um ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO E REDUÇÃO DO TEOR DE FÓSFORO DO MINÉRIO DE FERRO DA MINA ALEGRIA, MARIANA, MG em sua dissertação. Obteve a seguinte conclusão: o fósforo ocorre intimamente associado aos minerais de ferro hidratados (limonitas e goethitas) no minério de alto teor em fósforo (0,092%P) do Complexo Alegria. O processo de deslamagem com hidróxido e tripolifosfato de sódio possibilitou a remoção de 30% do fósforo. A floculação seletiva do concentrado da flotação após a remoagem, com amido de milho e hidróxido de sódio possibilitou redução adicional de 20% do fósforo. Apesar dos níveis de remoção alcançados, os teores de fósforo do concentrado final do processo, aproximadamente 0,079%P,

não atenderam às especificações necessárias para o processo metalúrgico de Redução Direta.

Nesse mesmo ano ARAÚJO <sup>(8)</sup> desenvolveu uma dissertação, INVESTIGAÇÃO SOBRE A LOCALIZAÇÃO MINERALÓGICA DO FÓSFORO NOS SÍNTERES E PELOTAS DE MINÉRIO DE FERRO. E os resultados obtidos indicam a presença preferencial do fósforo junto às fases acessórias silicatadas, que formam parte da matriz dos óxidos de ferro. A sua concentração foi considerada como praticamente nula nos minerais portadores de ferro, porém ocorrendo em teores significativos nos silicatos de cálcio.

Também em 1994, SOUZA JÚNIOR <sup>(6)</sup> elaborou uma dissertação sobre a CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E TECNOLÓGICA DO MINÉRIO DE FERRO ITABIRÍTICO ANFIBOLÍTICO DA JAZIDA DE ALEGRIA, MARIANA, MG. Concluindo que: o fósforo aparece associado aos minerais hidratados de ferro, não sendo identificada a maneira de sua distribuição nestes minerais. Não se identificaram fosfatos, ou outros minerais especificamente portadores deste elemento. Pelos estudos de microsonda eletrônica, pode-se inferir que o fósforo se localiza, como que salpicado nas goethitas em inclusões discretas, extremamente pequenas. Os testes realizados para redução do teor de fósforo do concentrado foram ineficientes. Impedindo sua utilização direta.

### 3.6. Desfosforação nas Rotas de Produção do Ferro Primário

Conforme pode ser observado na Figura 17, existem atualmente duas rotas consagradas para a fabricação do aço: Alto-forno e Redução direta.

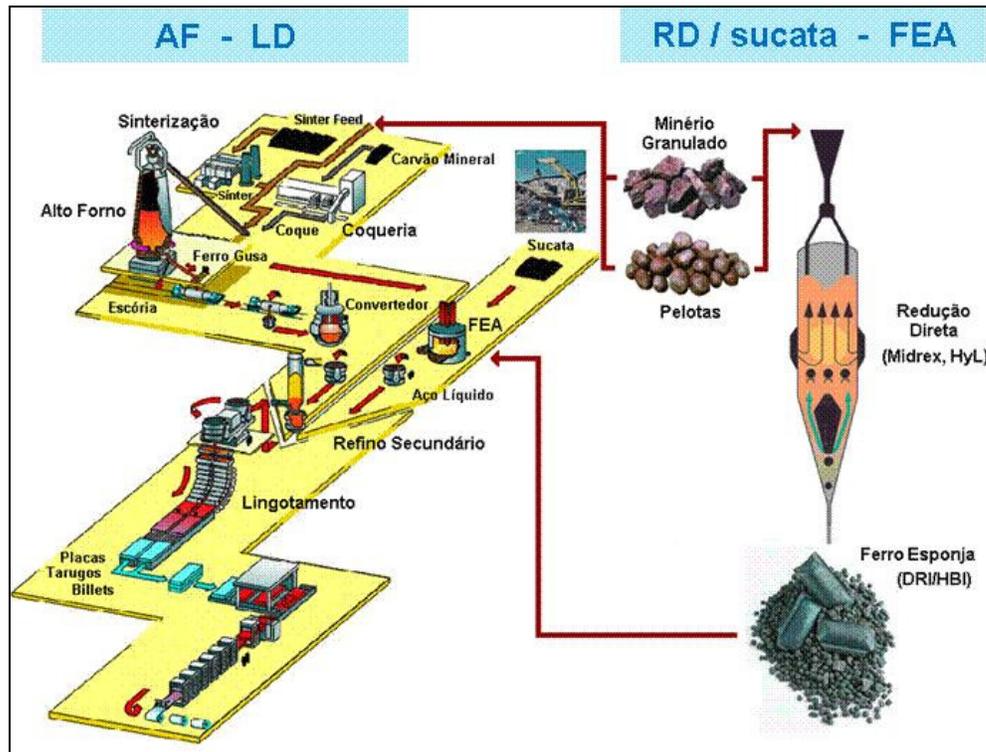
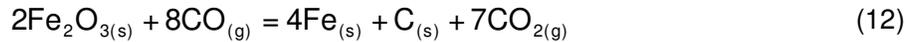


Figura 17 - Rotas de fabricação do aço <sup>(22)</sup>.

#### 3.6.1. Alto-forno

As funções essenciais dos altos-fornos são: remover o oxigênio combinado com o ferro no minério e ou aglomerados, pela reação com o monóxido de carbono, proveniente da oxidação do carbono contido no coque ou carvão vegetal. Outra função destes reatores é separar do metal a parte não metálica ou ganga do minério e das cinzas dos carvões ou coques os componentes indesejáveis flutuando sobre o metal, devido sua menor densidade. A temperatura do processo é determinada pela temperatura na qual a escória tem suficiente fluidez. A fusão do ferro reduzido é acompanhada pela dissolução de cerca de 8% de impurezas, que deverão ser removidas posteriormente por um processo de refino. Durante a redução, o gás redutor se difunde através dos

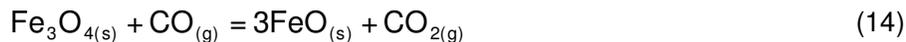
poros dos minérios granulados e aglomerados de óxido de ferro, liberando o gás oxidado no caminho inverso. A interface gás oxidado na superfície do minério conduz a reação química, compreendendo a adsorção dos gases redutores, a retirada do oxigênio do reticulado seguida de nucleação e crescimento dos produtos da reação (equações 12 a 29) ARAÚJO <sup>(apud 23)</sup>. As primeiras reações de redução ocorrem a 470 °C, onde uma parte da hematita é reduzida, formando-se carbono e monóxido de carbono.



A  $\pm$  550°C, uma parte do sesquióxido é reduzida a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



A  $\pm$  620°C, uma fração do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  será reduzido a óxido ferroso.



No intervalo entre 620°C e 800°C, ocorrem as reações:



A  $\pm$  870°C, boa parte do  $\text{CO}_2$  é reduzida pelo carbono.



A 900°C, a água combinada restante reage com o carbono e decompõe-se.



## 3 Revisão Bibliográfica

De 970°C até a temperatura da zona das ventaneiras, o calcário é calcinado.



Acima de 1070°C, a redução dos óxidos de ferro é concluída pelo carbono.



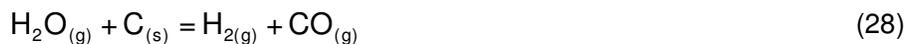
A partir de 1200°C inicia-se a redução dos óxidos de manganês, de silício e de fósforo.



Acima de 1260°C, os óxidos de cálcio, de alumínio e de silício, unem-se para formar a escória.

Além de 1350°C, tem início a fusão de todos os compostos da carga, menos o coque.

A 1550°C começa a zona de combustão: o oxigênio e o vapor de água do ar soprado combinam-se com o carbono do coque para formar hidrogênio e óxido de carbono.



A 2000°C, quase todo o sulfeto de ferro é transformado em sulfeto de cálcio ARAÚJO (apud 23).



A Figura 18 mostra esquematicamente à esquerda detalhes da distribuição de cargas no interior do forno e suas diversas zonas, à direita perfil de temperaturas ao longo do alto-forno, típicas regiões de predominância dos diversos estágios da redução dos óxidos, decomposição de carbonatos, escorificação e fusão do ferro reduzido.

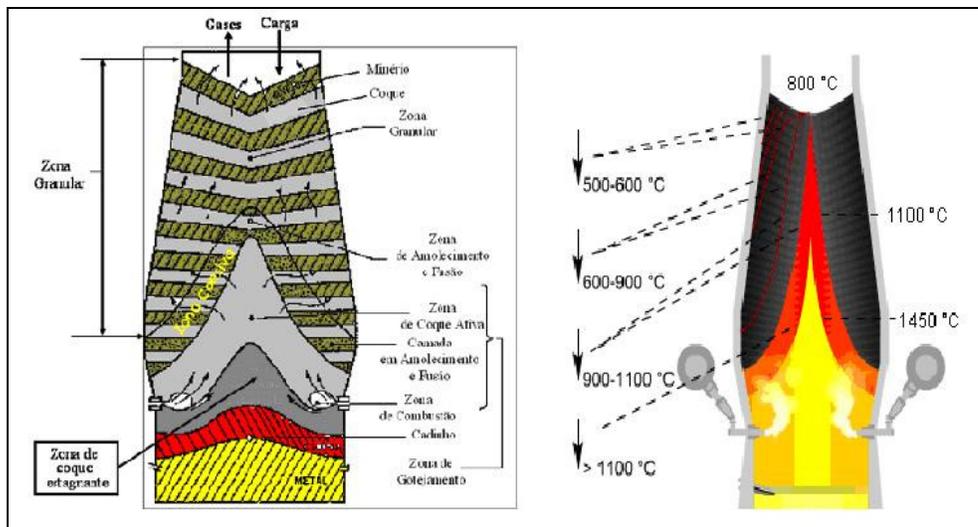


Figura 18 – Alto-forno a esquerda detalhes da distribuição de cargas no interior do forno e suas diversas zonas, a direita perfil de temperaturas ao longo do alto-forno, típicas regiões de predominância dos diversos estágios da redução dos óxidos, decomposição de carbonatos, escorificação e fusão do ferro reduzido (7).



O gás de topo, parcialmente exaurido, contém 70% de CO<sub>2</sub> e hidrogênio, ao sair do forno, passa por um lavador onde é resfriado para condensar a água e separar a poeira arrastada. A maior parte deste gás é comprimida, misturada com gás natural, pré-aquecida a 400°C e levada à unidade de regeneração (*reforming*), onde é aquecida a uma temperatura de 900°C, e, pela ação do catalisador, é formada uma mistura de gases redutores contendo em torno de 95% de CO e H<sub>2</sub>, esta mistura é reconduzida para os fornos de redução. As reações de reforma são apresentadas de forma simplificada nas equações 30 e 31 <sup>(1)</sup>:



O gás natural deve conter menos de 10 ppm de enxofre, para evitar o “envenenamento” do catalisador e o excesso de gás de topo é queimado para aquecer a unidade de reforma, preaquecer o ar de combustão dos queimadores da unidade de reforma e para aquecer os gases reformados até a temperatura de processo <sup>(1)</sup>.

O forno de cuba tem duas zonas independentes:

- Redução, onde o óxido de ferro é aquecido e reduzido pelos gases contendo hidrogênio e monóxido de carbono;
- Resfriamento, onde, o ferro-esponja é resfriado por uma mistura de gases contendo basicamente CH<sub>4</sub>, CO e H<sub>2</sub>O. Esta mistura promove também a carburação “superficial” do pré-reduzido evitando sua reoxidação pelo contato com ar atmosférico, após a descarga.

São características principais do processo MIDREX:

- Tecnologia comprovada comercialmente.
- Baixo consumo de combustível na indústria.
- Alta produtividade unitária sem o uso de altas pressões de operação.
- Mínima quantidade de equipamentos auxiliares.
- Boa qualidade do ferro de redução direta (DRI) devido à alta metalização e teor de carbono balanceado.
- Possibilidade da obtenção de ferro briquetado à quente.

- Capacidade de se usar combustíveis alternativos, como gás de coqueria, gás de carvão, etc.

### 3.6.2.2. Processo HyLsa

O processo HyL é o resultado de um esforço de pesquisa da *Hojalata y Laminado AS* (HyLSA) Monterrey, México, iniciado em 1957 <sup>(1)</sup>.

O processo de redução no reator HyLI, era conduzido em quadro retortas verticais, sendo 3 operando em série e o outro em descarga e novo carregamento. A redução do minério é feita em duas etapas, na primeira a carga de óxido carregada é aquecida e pré-reduzida. Na segunda, ocorria a fase principal de redução e, numa outra fase do processo, eram feitos os ajustes finais do grau de metalização, o resfriamento e carburização. Cada ciclo de operação requeria em torno de 3 horas. O gás redutor era obtido da reforma do gás natural, que em presença de um catalisador (níquel), se dissocia em CO e H<sub>2</sub> <sup>(1)</sup>.

A partir de 1980, as retortas descontinuas do processo HyLI, com elevado consumo de energia, foram substituídos pelos fornos de cuba HyLIII, Figura 20. Essencialmente as instalações consistem de duas secções: a geração de gás e a torre de redução <sup>(1)</sup>.

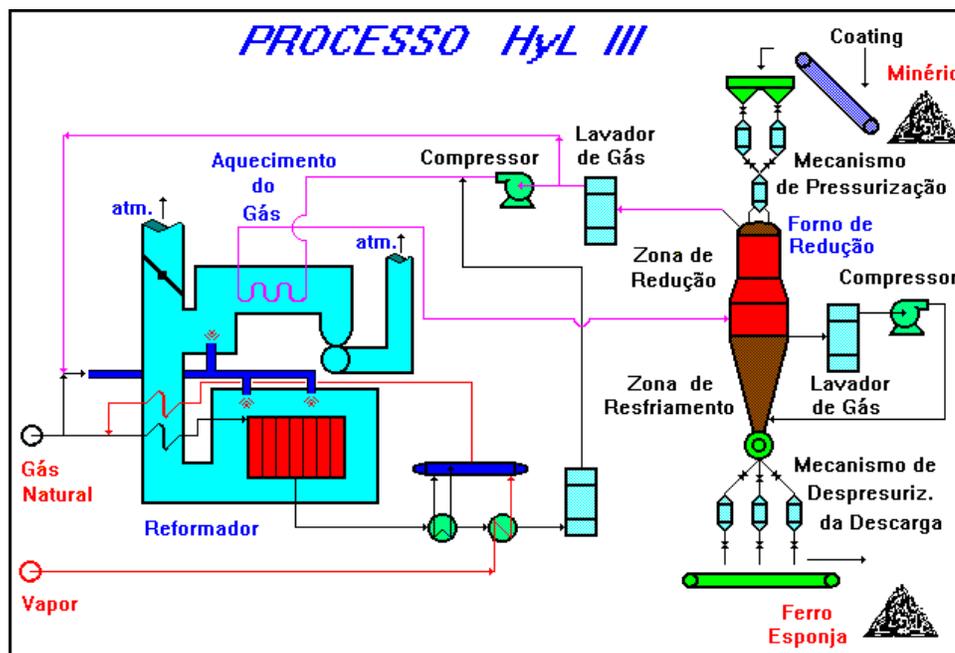


Figura 20 - Fluxograma do processo HyLIII <sup>(22)</sup>.

A unidade de reforma é a mesma das unidades HyLI: uma série de tubos de aço inoxidável, cheios com catalisador à base de níquel, que são aquecidos externamente pela combustão dos gases residuais <sup>(1)</sup>.

O gás redutor é injetado na região de redução do forno de cuba, a 900<sup>o</sup>-950<sup>o</sup>C, sob uma pressão superior a 6,5 atmosfera, através de um duto anular que atravessa o forno em contracorrente com a carga de pelotas, removendo o oxigênio e formando H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. O gás parcialmente exaurido deixa o reator a cerca de 400<sup>o</sup>C e 4,5 atmosfera, sendo despoeirado e resfriado para condensação do vapor de água passando, a seguir, por um sistema separador de CO<sub>2</sub>, antes de retornar ao circuito. Parte do gás limpo é utilizado como combustível no circuito de reforma e no aquecedor de gás de redutor. A maior parte é comprimida e, juntamente com o gás novo da unidade de reforma, é aquecida e volta ao reator como gás reciclado <sup>(1)</sup>.

- O ferro-esponja produzido tem 90-95% de metalização e um teor de carbono entre 1,5 e 2,0%.
- O processo HyLIII proporciona três alternativas para o produto.
- Ferro-esponja de redução direta (DRI);
- Ferro-esponja Hytemp ou HDRI (ferro esponja descarregado a quente);
- Ferro-esponja briquetado a quente.

O processo HyL com auto-reforma (*self reform*) consiste na redução do minério de ferro com gases redutores proveniente da combustão parcial e reforma *in-situ* do gás natural, aproveitando a propriedade do ferro metálico em catalisar as reações de craqueamento dos hidrocarbonetos <sup>(1)</sup>.

A combustão parcial do gás natural com oxigênio, antes de alimentar o reator, proporciona um aumento adicional de energia, necessário para a reforma *in-situ* e carburização do ferro metálico <sup>(1)</sup>.

O vapor de água e o dióxido de carbono gerado durante a redução são eliminados pelos lavadores de gás e por um sistema de remoção de CO<sub>2</sub>, respectivamente. O monóxido de carbono e hidrogênio não reagidos presentes no gás de topo são reaproveitados. O gás de redução, composto dos gases reaproveitados e gás natural, é pré-aquecido a 930<sup>o</sup>C em um sistema de aquecimento, conforme Figura 21, antes da combustão parcial. Todo o gás de purga do circuito de redução é utilizado como combustível do sistema de

aquecimento, otimizando a eficiência térmica do processo. A reforma *in-situ* acontece na região inferior do reator, onde o gás natural é craqueado ao entrar em contato com o ferro metálico <sup>(1)</sup>.

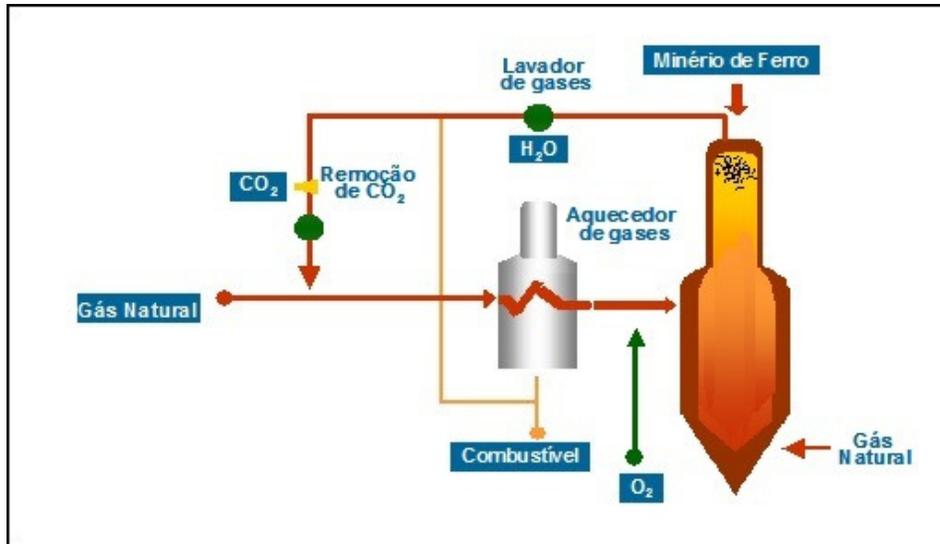


Figura 21 - Fluxograma do processo HyL (míni-módulos) com alto-reforma do gás natural <sup>(25)</sup>.

A alta pressão de operação 6 bar, proporciona altas produtividade do reator, em torno de 10 toneladas por hora por metro quadro <sup>(1)</sup>.

### 3.6.2.3. Ferro-esponja

O produto metálico dos processos de redução direta é o ferro-esponja CHELLY <sup>(apud 1)</sup>, comumente chamado de “DRI”, como já citado neste trabalho. O DRI é um produto sólido, de aspecto esponjoso, cujas partículas têm praticamente a mesma forma geométrica do mineral de origem, porém, com maior porosidade.

O ferro-esponja contém 90 a 97% de ferro, com uma pequena fração ainda na forma de óxido, pois seu grau de metalização varia entre 90 e 95% <sup>(1)</sup>.

A principal aplicação do ferro-esponja é na fabricação do aço em forno elétrico a arco, onde é usado em substituição à sucata. Com esse objetivo, a carga de ferro-esponja pode variar entre 20 e 50% do total carregado. Às vezes, utiliza-se, na carga do forno elétrico, proporção maior de ferro-esponja, dependendo do tipo de aço a ser fabricado e das condições operacionais do

processo de aciaria. Também é utilizado, em pequenas quantidades, em convertedores a oxigênio e em fornos cubilô, neste último caso exclusivamente na forma de briquetes WAELKENS *et al.* <sup>(apud 1)</sup>. As duas formas de ferro-esponja, granulada e briquetada, são mostradas na Figura 22.



Figura 22 - Ferro-esponja granulada (DRI) e briquetado (HBI), CHELLY <sup>(apud 1)</sup>.

#### 3.6.2.4.

#### Redução dos óxidos ferro e pentóxido de fósforo no processo de Redução Direta

O Diagrama de *Ellingham* proporciona dados termodinâmicos e viabilizam as análises das possibilidades de ocorrência de certa reação, mas obtidas quando as substâncias envolvidas são consideradas nos seus estados padrões. A tendência de um óxido de se formar ou decompor a uma dada temperatura e pressão pode ser determinada pela análise desse diagrama, Figura 23, através das posições relativas das linhas de energia livre padrão de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ). Quanto menor o valor de  $\Delta G^\circ$ , menor o valor da pressão parcial de oxigênio de equilíbrio da espécie e, portanto, maior afinidade do elemento ao oxigênio <sup>(26)</sup>.

Os óxidos cujas linhas de energia livre padrão estão acima da linha do CO podem ser reduzidos pelo carbono, por isso a necessidade termodinâmica de que os processos de redução ocorram em temperaturas elevadas <sup>(26)</sup>.

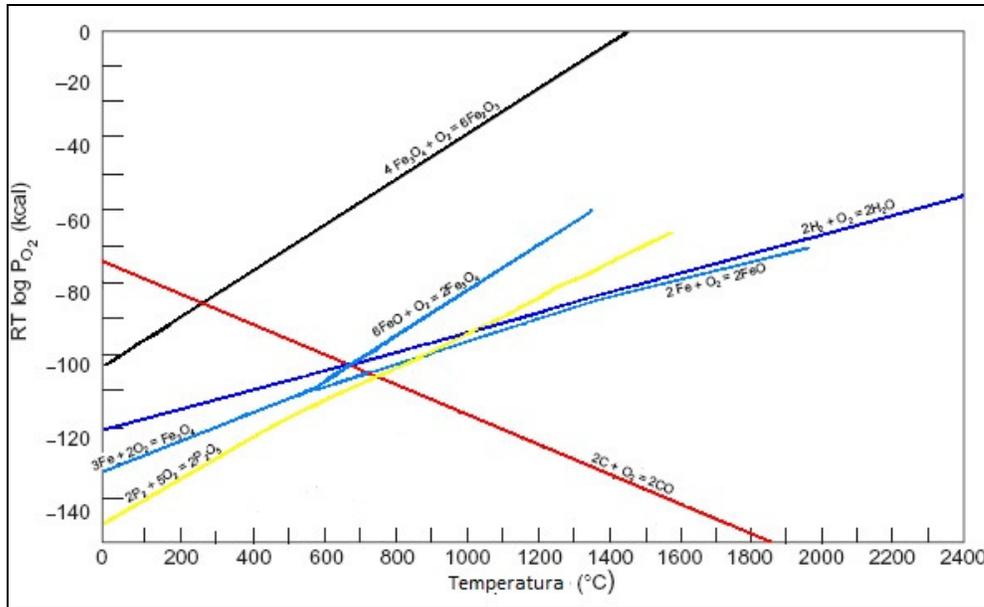
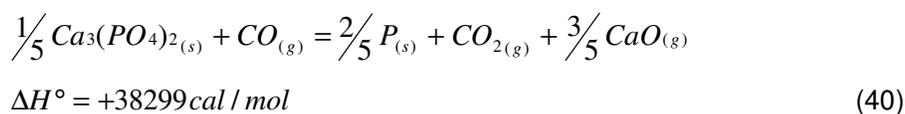
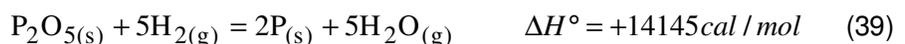
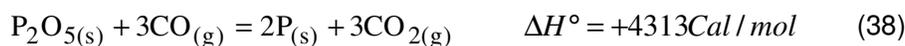
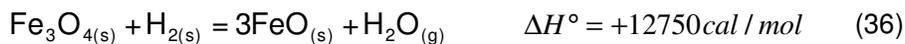
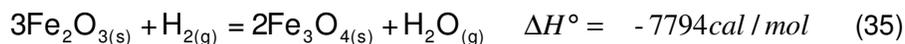
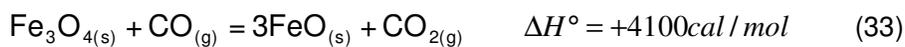
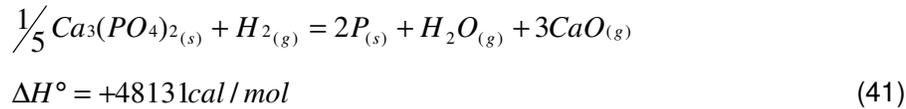


Figura 23 – Diagrama de Ellingham. NOTA: adaptado pelo autor <sup>(27)</sup>.

Uma vez que a redução dos óxidos pode efetuar-se em presença de carbono sólido, bem como pelo monóxido de carbono ou pelo hidrogênio, adota-se, na maioria dos processos industriais, a redução direta via misturas gasosas, constituídas por CO e H<sub>2</sub>, nas quais é comum a coexistência destes agentes redutores com CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Estas reações de redução podem, quimicamente e estequiometricamente, ser equacionadas nas equações 32 a 37, conforme PELTON <sup>(apud 22)</sup>:





Uma das metodologias mais empregadas para que avaliar a estabilidade de cada óxido em atmosfera contendo  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  e  $CO_2$  é o diagrama de oxidação-redução Fe-C-H-O. Que leva em conta as seguintes condições: a temperatura do sistema; o potencial redutor  $\Omega$  (equação 38), ou seja, maior ou menor presença dos redutores  $H_2$  e  $CO$  na mistura gasosa; e a relação  $\eta_{H/C}$  (equação 39), cujas misturas gasosas contendo somente  $CO$  e  $CO_2$  assumem o valor 0 e àquelas em que apenas coexistem  $H_2$  e  $H_2O$  assume um valor muito grande ( $\rightarrow \infty$ )<sup>(22)</sup>.

$$\Omega = \frac{\%H_2 + \%CO}{\%H_2 + \%H_2O + \%CO + \%CO_2} \quad (42)$$

$$\eta_{H/C} = \frac{\%H_2 + \%H_2O}{\%CO + \%CO_2} \quad (43)$$

Pelo diagrama da Figura 24, nota-se que para o óxido de ferro, termodinamicamente, em temperaturas menores que  $810^\circ\text{C}$  o monóxido de carbono é o melhor redutor, enquanto que para temperaturas maiores o comportamento se inverte e o  $H_2$  passa ser o melhor redutor. Isso ocorre devido à endotermicidade e exotermicidade das reações de redução via  $H_2$  e  $CO$ , respectivamente<sup>(22,26)</sup>. Os diagramas de estabilidade dos óxidos de fósforo serão construídos e analisados, em um capítulo específico deste trabalho.

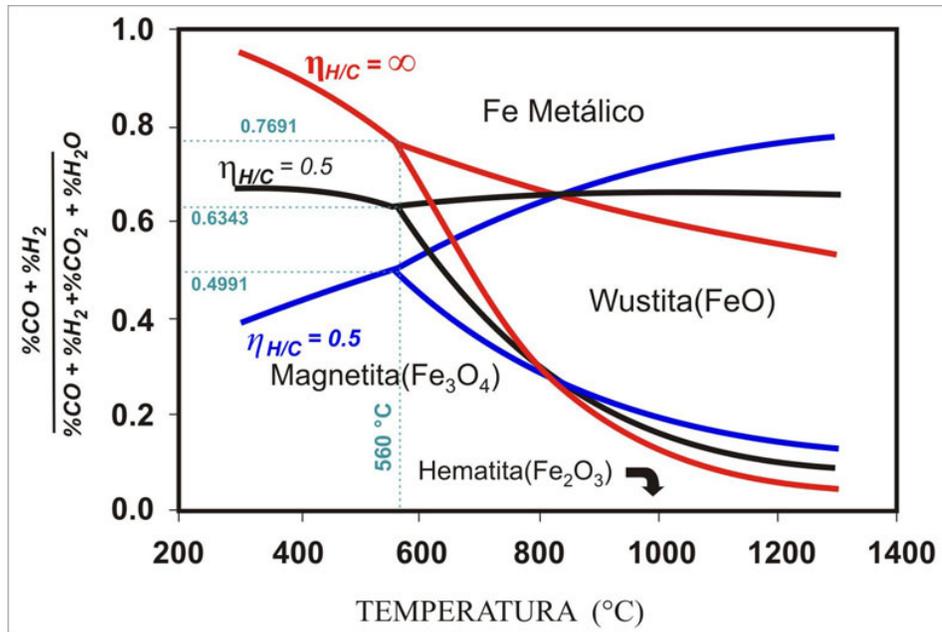


Figura 24 – Diagrama de oxi-redução dos sistemas Fe-C-H-O <sup>(22)</sup>.

Na Tabela 2 têm-se os valores do parâmetro  $\eta_{H/C}$  utilizado nas principais tecnologias de redução do óxido de ferro.

Tabela 2 – Relação H/C de algumas tecnologias de redução <sup>(26)</sup>.

Tecnologia	$\eta_{H/C}$
$\eta_{H/C} = 1 (\rightarrow \infty)$	H <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O somente
HyL	3,5
Midrex	1,6
Alto-Forno a coque	~ 0,0
$\eta_{H/C} = 0$	CO:CO <sub>2</sub> somente

### 3.6.3.

#### Desfosforação na Rota Alto-forno – Conversores a Oxigênio BOF/LD

O fósforo é talvez o único elemento 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 40 MARTINS JÚNIOR <sup>(apud 23)</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 ROSENQVIST <sup>(apud 23)</sup>. Entretanto, a energia livre de Gibbs para a equação 45 tem alto valor positivo para as temperaturas de refino ( $\Delta G \gg 0$ ).



Onde, pela equação 46, no equilíbrio à 1600°C, tem-se que:

$$K_T = \frac{a_{\text{P}_2\text{O}_5}}{h_p^2 \times h_o^5} = 5,62 \times 10^{12} \quad (46)$$

Sendo os valores das atividades henryana e raoultiana normalmente menores que um, o valor de equilíbrio da atividade do  $\text{P}_2\text{O}_5$  será externamente pequeno indicando que não é possível oxidar diretamente o fósforo contido no aço. Entretanto, 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 acontece na interface escória-banho. Além disso, sendo este um processo que acontece 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. Observa-se que a fração de distribuição  $(\% \text{P}_2\text{O}_5) / [\% \text{P}]^2$ , aumenta bastante com o aumento da basicidade, como também com o aumento da quantidade de FeO presente na escória (Figura 25) <sup>(23)</sup>

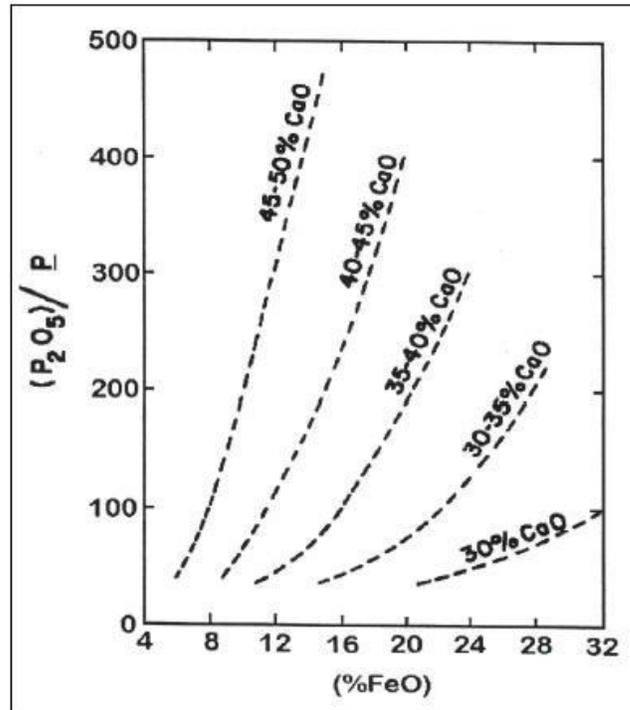


Figura 25 – Evolução do  $K_p$  em função da basicidade e da oxidação da escória  
MARTINS JÚNIOR <sup>(apud 23)</sup>.

No processo LD, a principal carga metálica é ferro gusa, que normalmente corresponde a cerca de 80% da carga, o restante da carga é composta por sucatas e refrigerantes. A energia necessária para o processo é proveniente do calor contido no gusa e das reações exotérmicas da oxidação dos elementos químicos contidos nas cargas metálicas, conforme Figura 26 <sup>(28)</sup>.

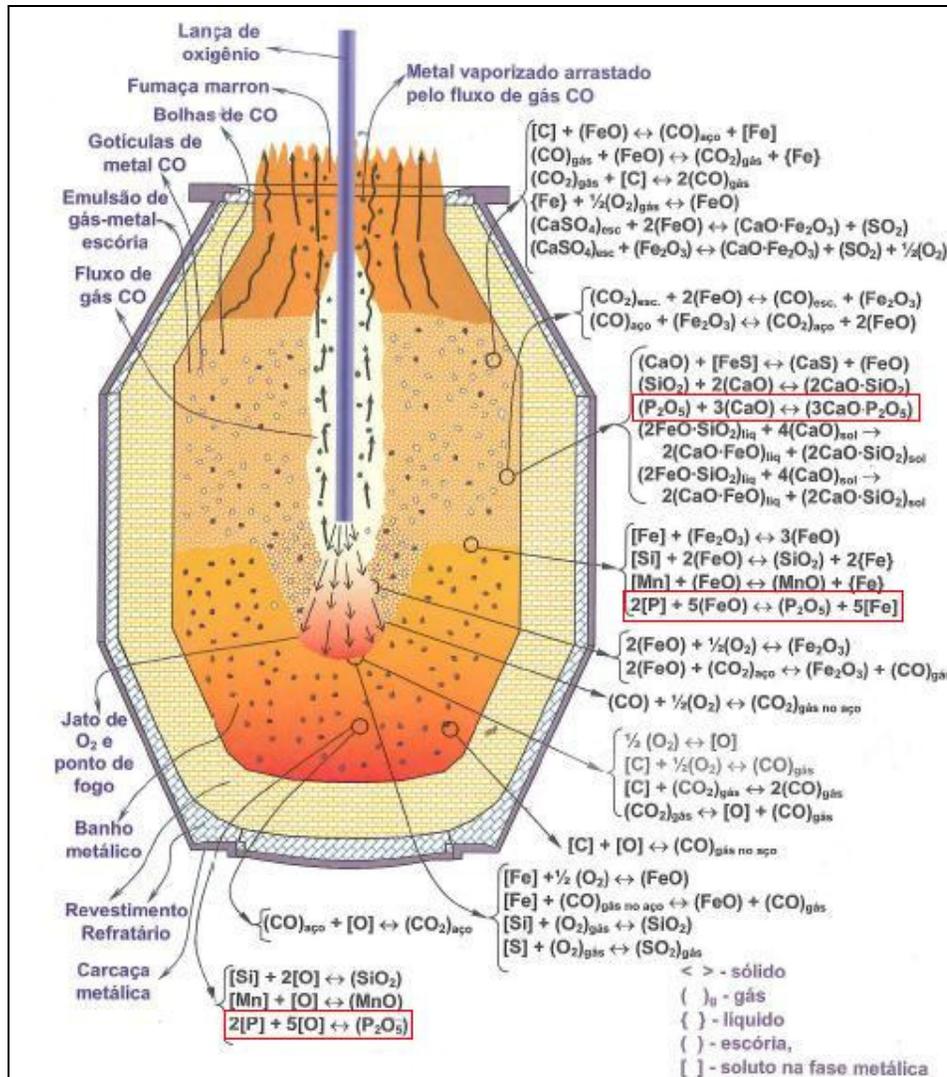


Figura 26 - Representação de um processo de refino em um convertedor a oxigênio destacando as reações características do processo, em destaque as reações de oxidação e escorificação do fósforo <sup>(29)</sup>.

A carga metálica é carregada no LD, juntamente com os fundentes (cal calcítica, cal dolomítica, minério de ferro, fluorita, etc.), podendo em alguns casos adotar diferentes sequências de cargas, em função das práticas operacionais. Após o carregamento do forno é feita a injeção de oxigênio à alta pressão e velocidade supersônica através de uma lança refrigerada a água <sup>(28)</sup>.

A taxa de penetração do jato de oxigênio no banho metálico é uma variável muito importante para o processo. É conhecida como relação “L/Lo”, onde “L” é a penetração do jato no banho, e “Lo”, a altura inicial do banho metálico. A relação “L/Lo” está diretamente ligada ao projeto da lança, pressão e vazão do oxigênio,

altura de trabalho da lança com relação ao banho metálico e uma constante “k”. Essa constante depende do ângulo dos furos da lança por onde sai o oxigênio. O tempo de processo, o grau de oxidação do banho e a formação da escória, são variáveis que estão diretamente ligadas com a relação “L/Lo” <sup>(28)</sup>.

Os fundentes têm como objetivo principal a formação de uma escória quimicamente adequada para fixação dos elementos, ditos de impurezas, oxidados pela injeção de oxigênio no interior do banho metálico. Uma interface de reação entre o banho metálico e a escória é formada <sup>(28)</sup>.

Um balanço de massas e térmico, cuidadoso, deve ser elaborado para se conseguir uma formação adequada de escória e uma temperatura ideal durante e ao final do sopro. A sucata, além de fazer parte da carga metálica como fonte de ferro, é considerada também como material refrigerante para o fechamento do balanço térmico. O excesso de energia térmica é compensado pela adição complementar de outros refrigerantes, como minérios de ferro e briquetes <sup>(28)</sup>. No processo LD, além do ferro que se encontra em maior percentual, o carbono, manganês e o silício, são os outros principais elementos constituintes da carga metálica. Com a injeção de oxigênio, já no início do sopro esses elementos são oxidados, sendo as principais reações representadas nas equações 43 a 45 <sup>(28)</sup>:



Observa-se que a velocidade e extensão da oxidação desses elementos serão função: do potencial de oxigênio disponível, da temperatura, dos teores desses elementos e também das características da escória já formada (Figura 27). Uma fase muito importante da formação da escória inicia-se com a incorporação do CaO e MgO. As atividades do SiO<sub>2</sub>, FeO e MnO são alteradas com essa incorporação. No caso da sílica, a sua atividade é reduzida, o que vem facilitar a oxidação de mais silício. Já o MnO e FeO têm suas atividades aumentadas favorecendo o seu retorno ao banho <sup>(28)</sup>.

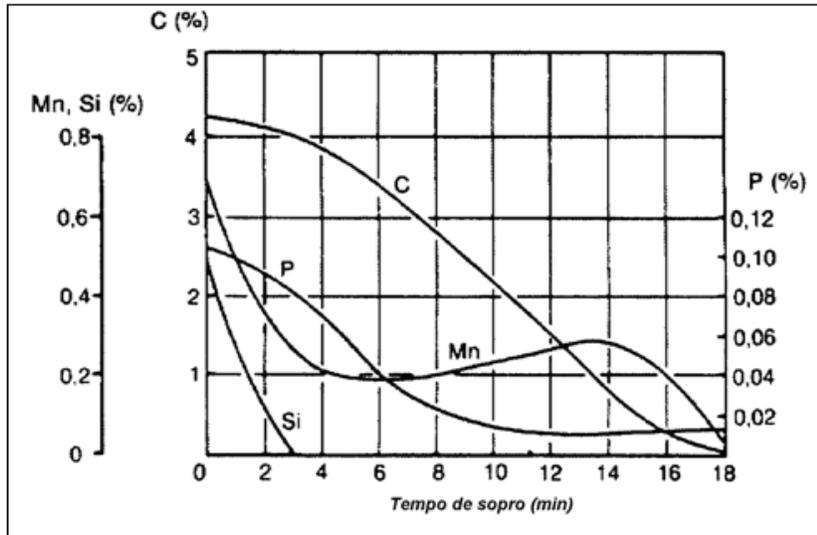


Figura 27 – Evolução da composição química do metal em função do tempo de sopro e da descaburação do banho<sup>(30)</sup>.

A Figura 28 representa uma sequência clássica de operações em um processo de refino, em um conversor a oxigênio LD ou BOF. O número de etapas do ciclo de operações para elaboração do aço no convertedor a oxigênio depende o estágio de desenvolvimento tecnológico do convertedor, dos equipamentos adicionais para a etapa de refino secundário e da prática operacional adotada na aciaria. O tempo necessário para cada etapa varia de empresa para empresa, conforme a capacidade dos equipamentos auxiliares, a capacidade de produção do convertedor, assim como da eficiência dos sistemas de controle emissões.

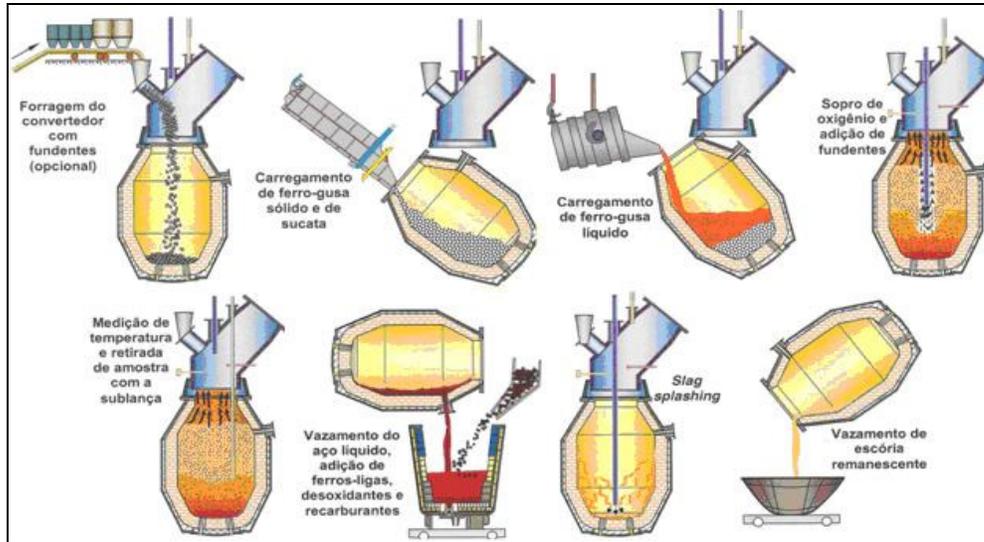


Figura 28 – Sequência esquemática de operações de um processo de refino oxidante em Conversor LD/BOF <sup>(29)</sup>.

### 3.6.4. Desfosforação na Rota DR – EAF

Nos últimos 10 a 20 anos que a reação correta escória-metal para desfosforação foi amplamente usada, deve ser observado que a escória é iônica e algumas reações devem ser consideradas <sup>(31)</sup>. A reação do fósforo pode ser escrita como na equação 46:



Onde o P e O são dissolvidos no metal e  $(O^{2-})$  e  $(PO_4^{3-})$  na escória. O  $(O^{2-})$  representa a concentração de íon de oxigênio livre que aumenta com a basicidade da escória. Portanto, a remoção do fósforo é favorável pelo alto teor de oxigênio, alta basicidade e, como será mostrado, em baixa temperatura. A constante de equilíbrio (K) para reação (46) é dada pela equação 47:

$$K = \frac{a_{PO_4^{3-}}}{[\%P] f_p [\%O]^{5/2} f_o a_{O^{2-}}^{3/2}} \quad (51)$$

Onde  $a_i$  são atividades dos íons na escória e  $f_i$  são atividades dos componentes no metal; que no presente caso pode ser tomado como unidade. Para uma determinada composição de escória a atividade do íon de oxigênio é constante e a atividade do  $(\text{PO}_4^{3-})$  é proporcional ao conteúdo de fósforo da escória. Portanto, uma capacidade de fosfato ( $K_{\text{PO}}$ ) pode ser dada pela equação 48:

$$K_{\text{PO}} = \frac{(\%P)}{[\%P]} [\%O]^{5/2} \quad (52)$$

Ou a razão de partição do fósforo é dada pela equação 49:

$$L_P = \frac{(\%P)}{[\%P]} = K_{\text{PO}} [\%O]^{5/2} \quad (53)$$

Exame dos dados obtidos em modelos semi-empíricos conforme proposto por TURKDOGAN existentes sobre a reação do fósforo mostra que  $K_{\text{PO}}$  é dada pela equação 50:

$$\log K_{\text{PO}} = \frac{21,740}{T} - 9,87 + 0,071(\% \text{CaO} + 0,3\% \text{MgO}) + 2,5 \log(\% \text{FeO}) \quad (54)$$

Anteriormente a reação do fósforo era formulada nos termos de  $\text{P}_2\text{O}_5$  que conduzia para uma relação posição do fósforo envolvendo  $[\%P]^2$  que é incorreta e pode levar para grandes erros especialmente em relação ao baixo conteúdo de fósforo <sup>(31)</sup>.

### 3.6.4.1. Fatores que favorecem a desfosforação

A taxa de desfosforação aumenta com o aumento da concentração do óxido de ferro na escória ( $\text{Fe}^{+2}$ ). No entanto, Os cátions  $\text{Fe}^{+2}$  podem também apresentar um efeito negativo em determinadas concentrações. Nas proximidades dos cátions  $\text{Fe}^{+2}$ , os anions  $\text{PO}_4^{3-}$  são instáveis sua atividade é muito alta. O  $\text{PO}_4^{3-}$  é estável somente quando os cátions de  $\text{Fe}^{+2}$  são substituídos por cátions  $\text{Ca}^{2+}$ . Esta situação aponta para uma relação ótima de  $(\text{CaO})/(\text{FeO})$  para uma máxima desfosforação, conforme Figura 29 <sup>(32)</sup>.

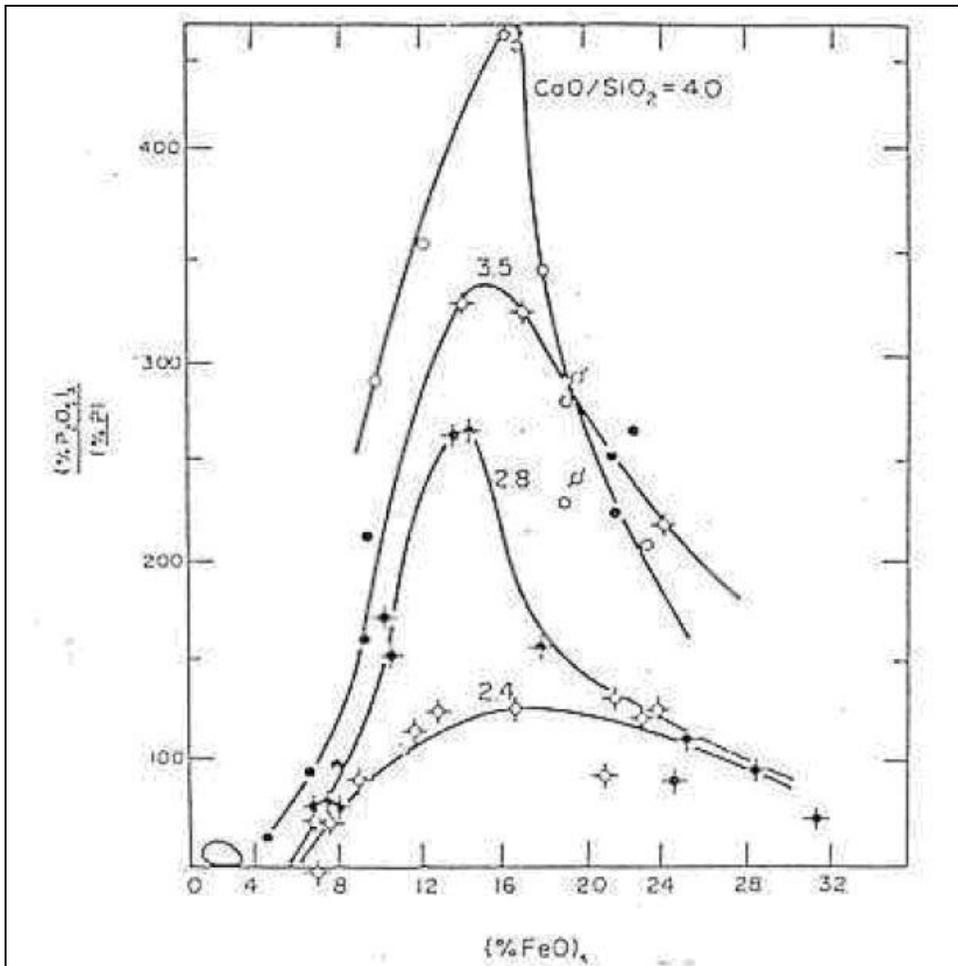


Figura 29 - Partição do Fósforo em função da concentração da basicidade da escória e do FeO<sup>(32)</sup>. Diagramas empíricos obtidos de dados práticos; temperaturas de processo inferiores a 1833K.

A taxa de desfosforação também aumenta com o aumento dos óxidos básicos (ânions  $O^{2-}$ ) na escória. No entanto diferentes óxidos básicos influenciam a desfosforação em diferentes níveis, devido ao seu poder de polarização. O poder de polarização do ânion  $PO_4^{3-}$  é relativamente menor, em comparação ao  $SiO_4^{4-}$ . Então eles são mais estáveis em presença de cátions de baixo poder de polarização como  $Ca^{2+}$ , desta forma aumentando a concentração dos cátions  $Ca^{2+}$ , a estabilidade do  $PO_4^{3-}$  aumenta e o coeficiente de atividade do  $(PO_4^{3-})$  é reduzido. Um aumento no coeficiente de atividade do ânion  $PO_4^{3-}$  resulta no aumento no coeficiente de distribuição do fósforo entre a escória e o metal. De forma contrária um aumento no coeficiente de atividade do ânion  $SiO_4^{4-}$  decresce coeficiente de atividade do  $(PO_4^{3-})$  e ânions de  $O^{2-}$  e resultado é um decréscimo no coeficiente de distribuição do fósforo entre a escória e o metal.

## 3 Revisão Bibliográfica

Logo para uma boa desfosforação é necessário aumentar o óxido de cálcio e reduzir o óxido de sílica, conforme Figura 30. O que significa aumentar a basicidade. A basicidade é um importante determinante da viscosidade, desta forma se a viscosidade da escória for muito alta, haverá uma fina interface dificultando a cinética das reações <sup>(32)</sup>.

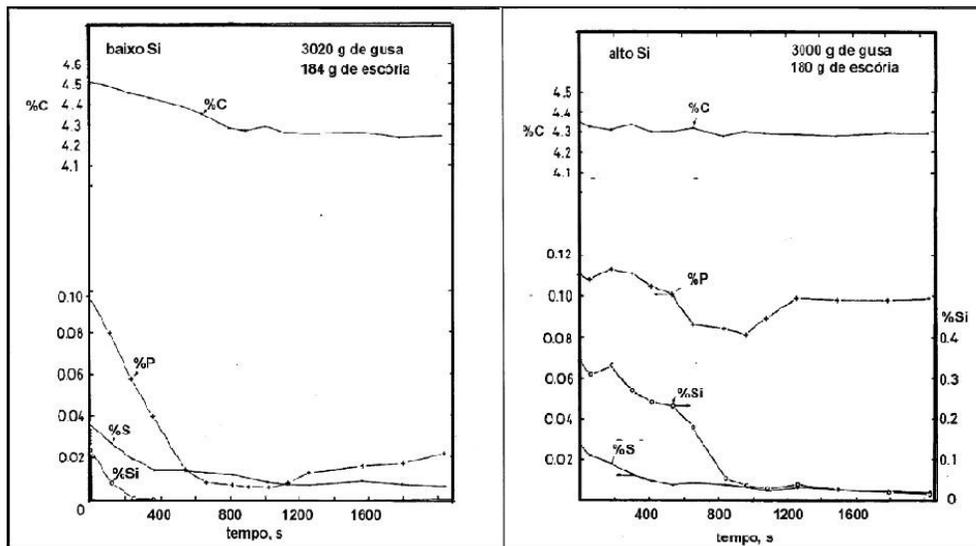


Figura 30– Desfosforação e Dessulfuração simultâneas de gusa baixo e alto silício <sup>(33)</sup>.

A taxa de desfosforação diminui com o aumento da temperatura uma vez que a constante de equilíbrio da reação é inversamente proporcional a temperatura, conforme se podem observar através dos diversos modelos, propostos por diferentes pesquisadores, na Figura 31. Portanto é importante retirar a escória fundida antes que a temperatura supera o nível crítico (normalmente por volta de 1560 °C). No entanto se a temperatura for muito baixa, levará a formação de uma escória viscosa e, portanto com baixo poder de desfosforação <sup>(32)</sup>.

EQUAÇÕES DE PARTIÇÃO DO FÓSFORO	
Pesquisador	$\log (\%P) / [\%P]$
Healy	$22,350/T + 0,08(\%CaO) + 2,5\log(\%Fe_i) - 16,00$
Turkdogan	$21,740/T + 0,071(\%CaO+0,3\%MgO) + 2,5\log(\%FeO) - 9,87$
Suito et al.	$10,730/T + 4,11 \log (\%CaO+0,3\%MgO+\%CaF_2-0,005\%FeO) + 2,5\log(\%FeO) + 0,5 \log(\%P_2O_5) - 13,87$
Zhang et al.	$11,000/T + [162\%CaO+127,5\%MgO+28,5\%MnO]/T) + 2,5\log(\%FeO) + - 6,28 \times 10^{-4} \%SiO_2 - 10,76$
Ide & Fruehan	$10,730/T + 4,11 \log (\%CaO+0,15\%MgO+\%CaF_2- 0,05\%FeO) + 2,5\log(\%FeO) + 0,5 \log (\%P_2O_5) - 13,87$

Figura 31 - Equações de Partição do Fósforo entre escória e metal <sup>(34)</sup>.

O desenvolvimento dos fornos painelas e os vazamentos sem escória (EBT, OBT etc.), aumentou a eficiência da remoção do fósforo significativamente. A introdução do forno painel tem eliminado a necessidade de desoxidação, dessulfuração e adição de elementos de ligas no EAF. A desoxidação no forno elétrico resulta na reversão do fósforo para o banho metálico. Nos modernos fornos elétricos estes processos são transferidos para os fornos painelas, sendo que o vazamento livre de escória ajuda a reter a escória rica em fósforo no interior do EAF, conforme pode ser visto no esquema representado pela Figura 32 da sequência de uma corrida difusão e refino <sup>(32)</sup>.

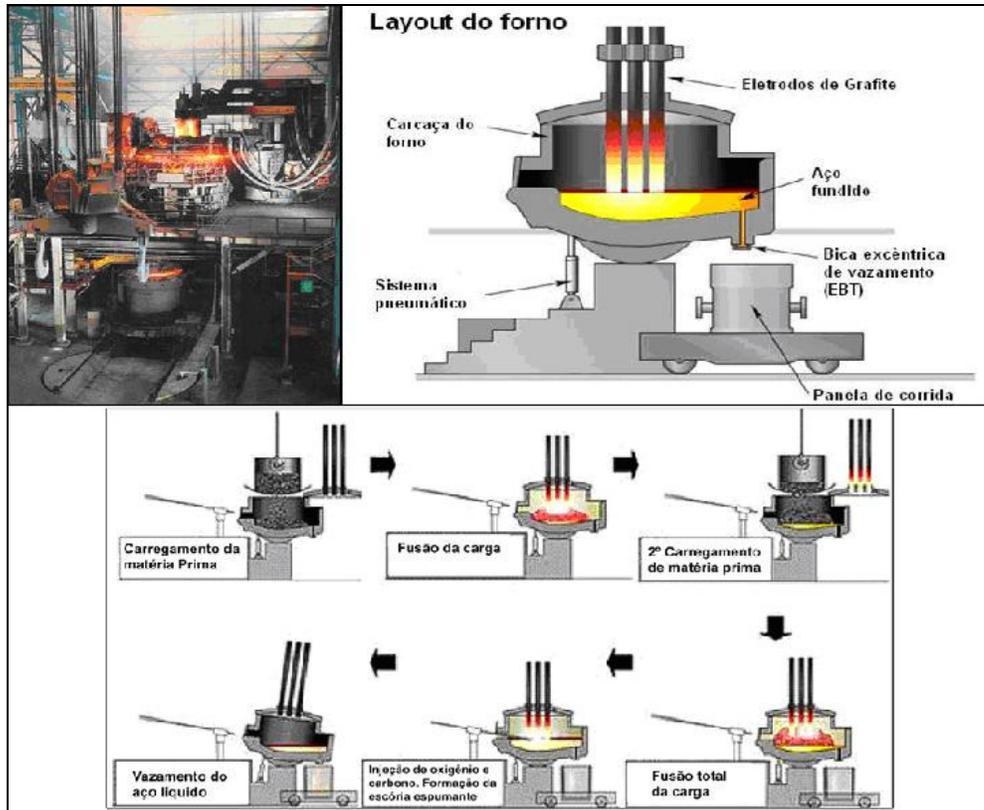


Figura 32 – Sequência de uma corrida difusão e refino <sup>(35)</sup>.

No HBI/DRI segundo estudos, o fósforo está na forma de pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) ou sobre a forma de fosfato. Desta forma espera-se que seja relativamente fácil de removê-lo, pois, o fósforo existe no HBI como um fosfato, desde que ele não seja reduzido durante a redução direta, os aciaristas não precisam oxidá-lo para removê-lo. Durante a fusão do HBI, o fosfato é fixado na escória do forno, sendo removido por uma escória normal antes dele se transferir para o metal. Essa escória inicialmente fluxada é necessária para evitar a redução posterior do fosfato no ciclo de fusão <sup>(32, 31)</sup>.

### 3.6.4.2. Matérias-primas utilizadas na Rota Redução Direta EAF

A carga metálica para elaboração do aço nos fornos elétricos a arco pode ser constituída dos seguintes materiais <sup>(36)</sup>:

- sucata de aço;
- sucata de ferro-gusa;
- sucata de ferro fundido;
- produtos pré-reduzidos (ferro esponja, briquete HBI ou RDI);
- ferro-gusa líquido.

De acordo com uma análise em conjunto dos critérios de composição química, dimensões, densidade aparente e teor de impureza cada usina siderúrgica adota uma classificação de sucata (Figura 33 aFigura 35) considerando seu processo produtivo, tipos de equipamentos, tipos de aços produzidos, disponibilidade e confiabilidade dos fornecedores, dentre outros parâmetros. A preparação da sucata para ser carregada nos fornos de refino primário envolve etapas como inspeção, separação da sucata por tipo, corte e compactação da sucata <sup>(36)</sup>.



Figura 33 – Sucata de aço <sup>(36)</sup>.



Figura 34 – Sucata de ferro-gusa <sup>(36)</sup>.



Figura 35 – Sucata de ferro fundido <sup>(36)</sup>.

Na Tabela 3 pode-se observar as especificações típicas de sucatas normalmente comercializadas.

Tabela 3 – Características químicas da sucata SAMMT<sup>(apud 22)</sup>.

Elemento (%)	Classe de Sucata				
	#2 HMS	Pacote #2	"Shredded"	#1 HMS	Pacote #1
<b>S</b>	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
<b>Cu</b>	0.55	0.50	0.22	0.25	0.07
<b>Ni</b>	0.20	0.10	0.11	0.09	0.03
<b>Mo</b>	0.040	0.030	0.020	0.030	0.008
<b>Cr</b>	0.18	0.18	0.18	0.10	0.04
<b>Sn</b>	0.040	0.100	0.030	0.025	0.008
<b>Total</b>	1.08	0.98	0.63	0.57	0.23

Os produtos pré-reduzidos, conhecidos como ferro-esponja, são fabricados através dos processos de redução direta de minério de ferro utilizando como combustível nos reatores o gás natural, Figura 36, esses pré-reduzidos apresentam baixos teores de elementos residuais, além do conteúdo de carbono sob forma de cementita que representa uma importante fonte de energia térmica ao banho metálico, adicionalmente a oxidação do carbono pela injeção de oxigênio e ou redução do óxido de ferro remanescente do DRI. Promovem um intenso borbulhamento do banho, aumentando a cinética das reações de refino, oxidação de impureza, além de reduzir a densidade da escória, aumentando o seu volume, e por consequência produzindo a chamada escória espumante, esta aumenta cobertura do arco elétrico, reduzindo de sobremaneira a irradiação térmica sobre as paredes do forno, diminuindo o consumo de energia elétrica, refratários e eletrodos <sup>(36)</sup>.



Figura 36 – Produtos pré-reduzidos: ferro esponja DRI e briquete HBI <sup>(37)</sup>.

Na Tabela 4 pode ser observada as características químicas e metalúrgicas dos produtos pré-reduzidos. Os elementos considerados residuais a qualidade do aço, nestes casos participam em quantidade diminutas e assim, considerados elementos de traços, a exceção é o fósforo.

Tabela 4 – Características químicas e metalúrgicas típicas do DRI e HBI <sup>(37 e 25)</sup>.

	MIDREX		HYL	
	DRI Pelota/Granulado	HBI	DRI Pelota/Granulado	HBI
<b>Fe total (%)</b>	90 – 94	90 - 94	91 – 93	91 – 93
<b>Fe Metálico (%)</b>	83 – 89	83 - 89	83 – 88	83 – 88
<b>Metalização (%)</b>	92 – 95	92 - 95	92 - 95	92 – 95
<b>Carbono (%)</b>	1,0 - 3,5	0,5 – 2,5	1,5 > 4,0	1,2 > 2,2
<b>P (%)</b>	0,005 - 0,090	0,005 - 0,090	0,02 – 0,050	0,020 – 0,050
<b>S (%)</b>	0,001 - 0,003	0,001 – 0,003	0,002 – 0,019	0,002 – 0,019
<b>Ganga (%)</b>	2,8 – 6,0	2,8 – 6,0	2,8 – 7,6	2,8 – 7,6
<b>“V” ratio</b>	2 – 3	2 – 3	2 - 3	2 – 3
<b>Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, Sn, Pb, e Zi (%)</b>	Traços	Traços	Traços	Traços

A utilização de ferro-gusa líquido (Figura 37) pelas aciarias elétricas ocorre no caso da empresa contar com um alto-forno na própria usina ou adquirir o ferro-gusa de empresas do tipo guseiras instaladas relativamente próximas da unidade industrial onde o forno elétrico está montado (distância máxima de 30 km). O ferro-gusa líquido transfere o calor latente e o calor sensível para a carga sólida. A grande vantagem dessa opção é a redução do tempo de elaboração do aço e a economia de energia elétrica <sup>(36)</sup>.

O ferro-gusa sólido (Figura 37) é fornecido comumente na forma de pães de ferro gusa ou de ferro-gusa granulado. Mesmo no estado sólido a utilização do ferro-gusa apresenta a vantagem de uma menor temperatura de fusão, acelerando a fusão da carga. A sua maior densidade aparente reduz o volume ocupado no forno permitindo uma maior carga no forno e menor tempo de carregamento <sup>(36)</sup>.

Figura 37 – Ferro-gusa líquido e ferro-gusa sólido <sup>(36)</sup>.

Na Tabela 5 encontram-se as principais características químicas do ferro-gusa.

Tabela 5 – Características do ferro-gusa <sup>(38)</sup>.

Ferro gusa	
Elemento	Composição (%)
Si	0,5 -3,0
S	0,035 -0,050
P	0,040 - 0,40
Mn	1,0 - 2,0
C	3,0 - 4,5
Fe	Balanço

Para o caso das aciarias elétricas, o uso de ferro-gusa sólido é bastante difundido no Brasil. O uso de materiais pré-reduzidos crescem a uma taxa de em torno de 10%, superior a demanda pelas outras matérias-primas metálicas. Em algumas regiões e países, tais como Oriente Médio, Venezuela, Argentina e México, a utilização de ferro-esponja como matéria-prima para a fabricação de aço é, incontestavelmente, significativa, representando, em média, mais da metade da carga metálica na aciaria <sup>(36, 22)</sup>.

Seguindo essa linha, o emprego do ferro-esponja como substituto da sucata já é uma realidade tecnológica bastante explorada, já que existe o interesse por fontes alternativas de ferro (ferro-gusa e ferro-esponja) em função da disponibilidade cada vez menor de sucata de alta-qualidade e, por consequência, aumento do seu preço, KATRAK e CHEVRAND <sup>(apud 22)</sup>.

### 3.6.4.3. Sistema de Carregamento do EAF

O ciclo de operação de um EAF inicia com o carregamento do forno. Os eletrodos são levantados para permitir a abertura do forno, retirada da abóbada, e para evitar que os mesmos sejam danificados devido aos impactos resultantes do deslocamento de grandes pedaços de sucata sobre os mesmos <sup>(39, 22)</sup>.

Na maioria dos fornos, o carregamento da carga metálica (sucata, ferro-gusa sólido, ferro-esponja, etc.) é efetuado pela parte superior, sendo pequenas adições realizadas pelas portas laterais (no caso de haver carregamento específico de gusa líquido) <sup>(39, 22)</sup>.

O carregamento é efetuado por cestões (Figura 38), com abertura no fundo, sendo posicionado sobre o forno através de ponte rolante. O processo de abertura, carregamento e fechamento do forno pode ser repetido por mais uma ou duas vezes, objetivando o máximo de enchimento do reator. Pode utilizar de um a quatro cestões ou ser empregado sistema de alimentação contínua das matérias-primas, pré-aquecidas ou não <sup>(39, 22)</sup>.



Figura 38 – Operação do carregamento por batelada de um EAF através de cestão <sup>(40)</sup>.

A sucata leve deve ser colocada no fundo do cestão para absorver o impacto das sucatas mais pesadas durante a queda evitando um desgaste prematuro do refratário do forno e favorecendo uma rápida formação de um banho líquido sobre a soleira protegendo-a contra a ação direta do arco elétrico. A sucata pesada deve ser colocada na posição intermediária para evitar o arriamento do arco elétrico, sendo assim deve colocar outra camada de material mais leve para facilitar a penetração dos eletrodos no início da etapa de fusão <sup>(39)</sup>.

No caso do pré-reduzido, o carregamento poderá ser efetuado em batelada (através do cesto de sucata) ou de forma gradual e contínua. Independente da modalidade adotada existe a precaução comum dos aciaristas de não direcioná-lo para regiões de menor incidência térmica, a exemplo da periferia do forno. Evitam-se, desta forma, inconvenientes relacionados ao acúmulo indesejável de material, não completamente fundido no interior do forno, mais especificamente, em determinados pontos na soleira, e próximo aos painéis refrigerados, por exemplo. Atribui-se, SCARANATI *et al.* <sup>(apud 22)</sup>, tal fato à tendência de amolecimento (presença de ganga) do pré-reduzido, à medida que as condições do sistema aproximam-se da sua temperatura de fusão. Outro fator que, segundo os

especialistas corrobora para a formação dos chamados “icebergs” — ou “ferrobergs” — é a inferior condutividade térmica do ferro-esponja, principalmente, quando não briquetado <sup>(22)</sup>.

Como ilustra a Figura 39, a alimentação por gravidade, através de um orifício localizado, aproximadamente, no raio médio da abóbada do FEA, é a prática mais popular de carregamento contínuo. É desejável também que este ponto de alimentação esteja o mais distante possível do duto de saída dos fumos para o sistema de exaustão, VALLOMY <sup>(apud 22)</sup>. Procura-se, para tanto, projetar um sistema de alimentação, de tal forma, que o DRI/HBI ao ingressar no forno, descreva uma trajetória que o conduza à região mais central e, portanto, mais quente possível, normalmente dentro da área de abrangência dos eletrodos <sup>(22)</sup>.

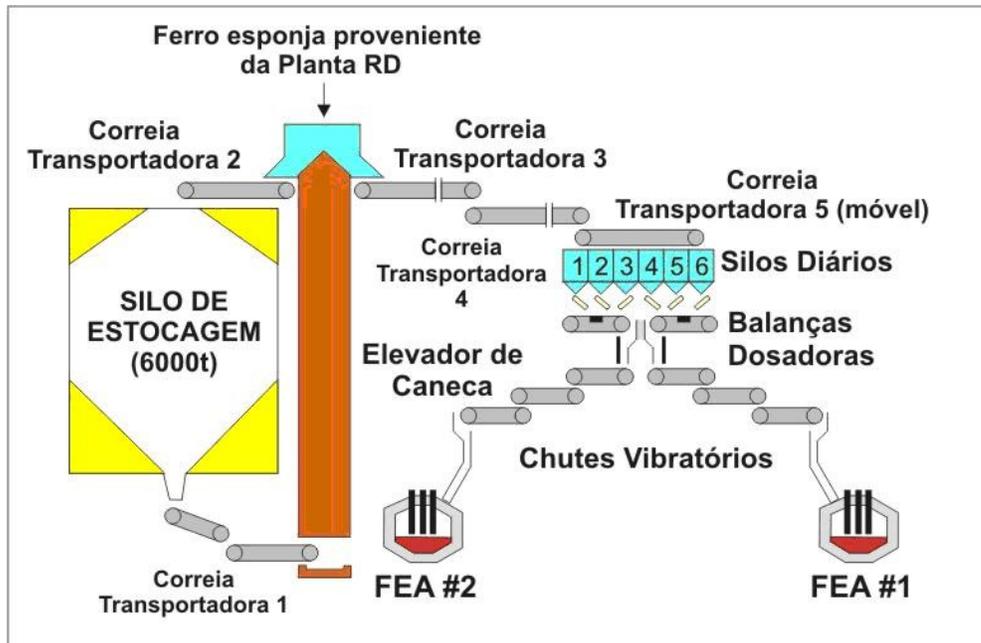


Figura 39 - Sistema de alimentação contínua de pré-reduzido em uma aciaria elétrica SCARANATI *et al* <sup>(apud 22)</sup>.

O que se observa é o emprego de sistemas contínuos de carregamento de DRI ou HBI para situações, cuja participação é superior a 40%, naturalmente, com algumas exceções, por razões particulares. Conceitualmente, existe muita similaridade entre os sistemas projetados para alimentação contínua de DRI e de HBI, cabendo certo nível de atenção, com relação a alguns aspectos dimensionais, que possam interferir no escoamento do HBI através dos chutes e silos, em virtude do seu maior tamanho <sup>(22)</sup>.

Como benefícios da operação de carregamento contínuo do pré-reduzido, são citados SCARANATI *et al* <sup>(apud 22)</sup>:

- i. menor tempo de forno desligado por corrida (“power off time”). Carregamentos suplementares por batelada podem ser eliminados, bem como, atrasos com ponte rolante, etc. Isto significa a aplicação de potência máxima durante uma maior porção da corrida e ganhos de produtividade, conseqüentemente;
- ii. menores perdas térmicas resultantes da menor necessidade de abertura do forno para um menor número de carregamentos suplementares;
- iii. utilização mais efetiva da potência pela redução das perdas;
- iv. melhor transferência de calor no banho e obtenção de condições mais favoráveis para as reações metalúrgicas. Tal fato justifica-se pela reação entre o carbono e a wustita residual, originalmente presentes no

ferro-esponja, resultando na formação de monóxido de carbono ao longo de todo o período durante o qual se efetua o carregamento contínuo do pré-reduzido. Isto induz a um borbulhamento contínuo e mais intenso, a partir do banho e da escória, favorecendo a agitação e intensificando a mistura entre estas fases fundidas.

Pelo exposto no parágrafo anterior, observa-se que a prática de escória espumante é favorecida pelo uso de pré-reduzidos, continuamente alimentados, uma vez que se consegue gerar, de forma intensa, o borbulhamento do banho e da escória a partir do CO. Se o DRI é carregado continuamente na forma de pelotas (densidade aparente em torno de 2,4 a 2,8 g/cm<sup>3</sup>), é também interessante considerar que o inverso também é de grande importância, ou seja, a geração de escória espumante também facilita a penetração do DRI na camada de escória. Nestes casos, a espumação reduz a densidade da escória de 3,1 – 3,5 g/cm<sup>3</sup> para níveis da ordem de 1 g/cm<sup>3</sup>. Observa-se que para os casos nos quais não se pratica a espumação da escória, existe a tendência das pelotas de DRI flutuarem<sup>(22)</sup>.

Os fundentes podem ser carregados da seguinte forma: nos cestões junto com a carga metálica, através de solos e calhas de adição na abóbada do forno e pela porta de remoção de escória<sup>(39)</sup>.

As práticas modernas de carregamento contínuo do DRI nos fornos elétricos utiliza-se sistemas de transporte a quente do pré-reduzidos das descargas dos fornos de redução até o sistema de alimentação dos fornos elétricos. Dessa forma, torna-se possível o aproveitamento do calor latente e sensível proveniente do processo de redução, tais práticas trazem como benefício uma sensível redução do consumo de energia elétrica do processo de fusão e refino. As Figura 40 e Figura 41 mostram os esquemas das tecnologias de transporte a quente oferecido pela Midrex e pela Hylsa. A alimentação de carga a quente nos EAFs exige sistemas mais complexos que diminuem a mobilidade das abóbodas dos fornos restringindo a utilização de sucatas.

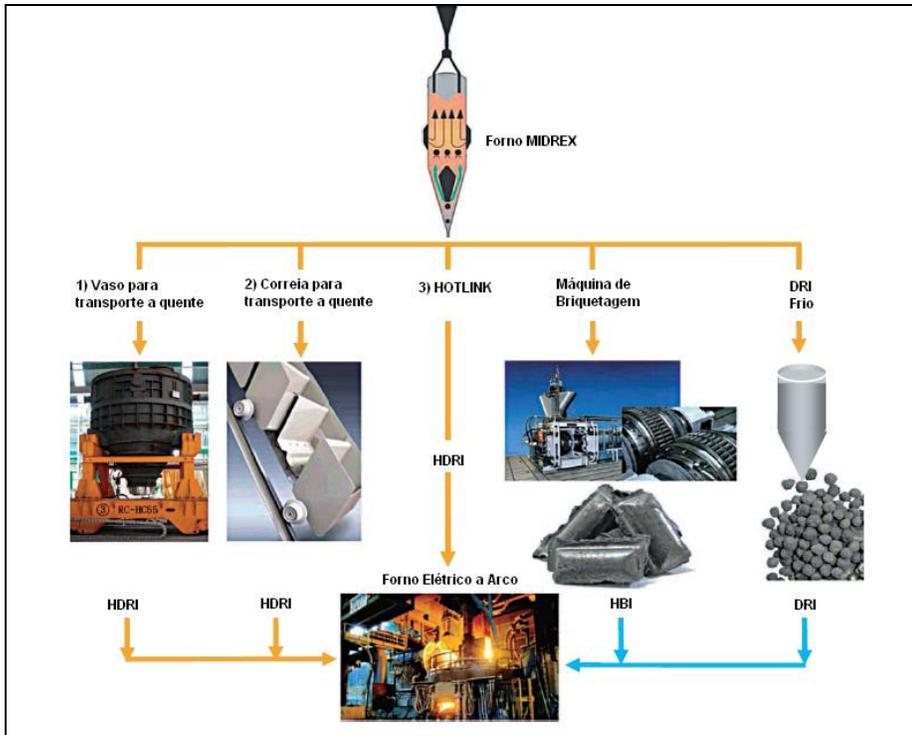


Figura 40 – Tecnologias de descarga a quente e a frio do processo MIDREX para o EAF.  $H_2O$  <sup>(41)</sup>.

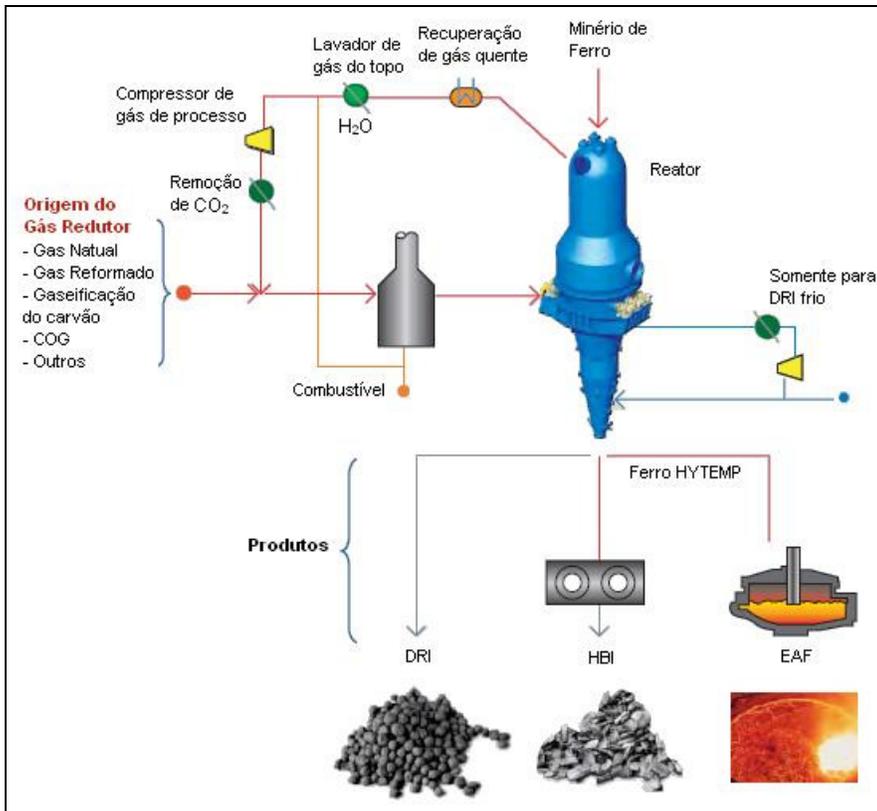


Figura 41 - Tecnologias de descarga a quente e a frio do processo HyLsa para o EAF <sup>(42)</sup>.

#### 3.6.4.4.

#### Descrição do Processo de Fusão e Refino em Forno Elétrico a Arco

Após a etapa de carregamento, o forno é fechado e os eletrodos são abaixados até uma posição em que suas extremidades quase tocam a carga metálica. No início utiliza-se uma voltagem intermediária para que os eletrodos consigam penetrar na sucata, o intenso calor gerado pelo arco elétrico é transmitido até a carga metálica sólida promovendo sua fusão, abrindo espaço e permitindo a descida do arco. Nessa etapa o arco é instável, com variação na tensão e corrente elétrica. O arco só se estabiliza à medida que o forno se aquece e a poça de metal líquido se completa. Passando a fase inicial, quando os eletrodos já penetraram, suficientemente, na sucata. Aplica-se um arco longo a partir do estabelecimento de uma alta voltagem, possibilitando uma alta eficiência, pois maximiza a transferência de calor para a sucata sem danos por radiação à abóbada e aos painéis de refrigeração. O comprimento do arco deve ser reduzido gradativamente para que as paredes laterais não sejam expostas a intensas radiações. Para aliviar esse efeito utiliza-se a escória espumante que envolve o arco, reduzindo a intensa transferência de calor por radiação do arco para as paredes e abóbada. Além disso, grande parte do calor fica retida na escória que é transferido para o banho, resultando numa maior eficiência energética <sup>(39, 22)</sup>.

A Figura 42 representa, esquematicamente, as reações que ocorrem durante um processo de fusão e refino em um forno a arco elétrico, a oxidação do carbono silício e do fósforo dissolvido se processam no interior do banho metálico devido ao sopro de oxigênio por lanças e ou dispositivos apropriados, o fósforo ainda pode ser oxidado ao reduzir o óxido ferro residual. Na interface metal escória se processam as reações de fixação dos elementos oxidados à escória, cuja cinética será determinada pelo vigor da agitação produzida pela injeção de oxigênio, pela oxidação dos elementos residuais, pela do carbono contido no ferro esponja e ou injetado no banho para controle do nível do FeO necessário para oxidação do fósforo e ainda pelo caráter endo ou exotérmico das reações de escorificação. Na prática moderna produz-se a escória espumante, cujos benefícios já foram enumerados acima, a densidade aparente desta escória é da ordem de 1 a 1,35 g/cm<sup>3</sup>, a densidade do DRI 2,4 a 2,8 g/cm<sup>3</sup> e a densidade do banho metálico da ordem de 7,5 g/cm<sup>3</sup>, assim ao ser alimentado continuamente o pré reduzido irá submergir na escória e sobrenadar o banho metálico, justamente na interface metal escória, onde

## 3 Revisão Bibliográfica

ocorrerá sua fusão. Esta região, devido à agitação do banho, injeção de oxigênio e de agente fluxante, apresenta as condições cinéticas mais favoráveis à oxidação e escorificação dos elementos residuais carregados pelo DRI, entre eles o fósforo.

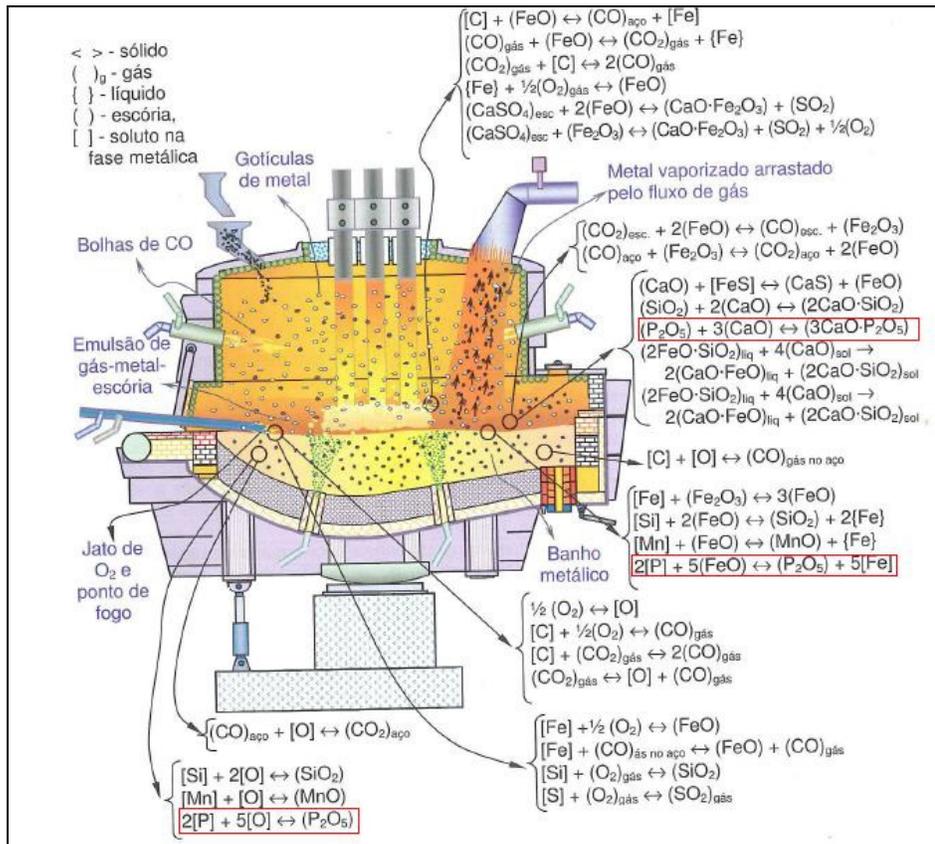


Figura 42 - Representação esquemática de um forno elétrico a arco em uma etapa intermediária do processo de refino com destaque para as diversas regiões do forno e para algumas das principais reações químicas inerentes a este processo <sup>(39)</sup>.