# AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DESFOSFORAÇÃO ATRAVÉS DAS ESCÓRIAS FINAIS E MISTURAS INICIAIS\*

Cynara Christ Klippel<sup>1</sup> Anna Paula Littig Berger<sup>2</sup> Felipe Costa Broseghini<sup>3</sup> Camila Santos Scopel<sup>4</sup> Daniela Bahiense de Oliveirar<sup>5</sup> José Roberto de Oliveira<sup>6</sup>

### Resumo

A formação de uma escória adequada é essencial para a reação de desfosforação, pois ela deve ser capaz de absorver e reter o fósforo em sua estrutura. Este trabalho tem como objetivo a avaliação do processo de desfosforação de ferro-gusa tomando como base os resultados obtidos na análise química da mistura inicial e escória final, uma vez que as condições finais do metal são determinadas por sua escória. As misturas utilizadas são a base de CaO-FeO e a temperatura de tratamento foi de 1400°C. Inicialmente o estudo será realizado usando os modelos da literatura e posteriormente com uso de ferramentas de termodinâmica computacional. Será também determinado um modelo para prever a eficiência destas misturas.

**Palavras-chave**: Pré-tratamento de ferro-gusa; Desfosforação; Termodinâmica computacional.

## DEPHOSPHORIZATION EFFICIENCY EVALUATION THROUGH FINAL SLAG AND MIXTURES INITIAL

#### Abstract

The formation of a proper slag is essential for the dephosphorization reaction, because it must be able to absorb and contain phosphorus in its structure. This paper aims to assessing the hot-metal dephosphorization process taking as a basis the results obtained at chemical analysis of the initial mixture and final slag, since the hot metal final conditions are determined by its slag. The mixtures used are based on CaO-FeO and the treatment temperature of 1400 ° C. Initially this paper will be conducted using models of literature and after with use of computational thermodynamics tools. It will also be given a model to forecast the efficiency of these mixtures.

**Keywords:** Hot metal pre-treatment; Dephosphorization; Computational thermodynamics.

<sup>4</sup> Graduanda em Engenharia Metalúrgica. Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Engenheira Metalurgista e Mestranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Engenheira Metalurgista e Mestranda em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Engenheiro Metalurgista e Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Graduanda em Engenharia Metalúrgica. Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Prof. Dr. do Instituto Federal do Espírito Santo, IFES, dos cursos de graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Vitória, ES, Brasil.



O fósforo é um elemento indesejável na composição da maioria dos aços, pois tende a causar fragilidade a frio, fragilização ao revenido em aços de baixa liga tratados termicamente, propensão à formação de trincas transversais em regiões de segregação durante a solidificação, dentre outros, devido à formação de compostos eutéticos e precipitação nos contornos de grãos. Portanto, torna-se necessário a remoção do fósforo a fim de obter aços com maior limpidez e qualidade. O fósforo pode ser removido mediante processos redutores ou oxidantes, sendo este último o processo mais aplicado devido ao baixo custo do CaO e de conseguir ambientes oxidantes através da injeção de FeO [1].

Turkdogan [2] e Heally [3] mostraram que a oxidação do fósforo pode ocorrer mediante a reação entre o fósforo dissolvido no metal e o oxigênio fornecido pelo óxido de ferro presente na escória. O pentóxido de fósforo formado é fixado na escória através do CaO presente na mistura, formando o fosfato tricálcio (3CaO.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) de acordo com a reação 1 [2, 3, 4]:.

$$2[P] + 5(FeO) + 3(CaO) = 5[Fe] + (3CaO.P_2O_5)$$
(1)  
$$\Delta G^0 = -204.450 + 83.55.T(J/mol)$$

Uma análise termodinâmica da reação de oxidação do fósforo permite concluir que a desfosforação será favorecida pelo elevado potencial de oxigênio do sistema, pela baixa temperatura e por uma escória rica em CaO, com baixa atividade do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e elevada basicidade [4].

De acordo com Sampaio [5] e Broseghini [6], a melhor mistura desfosforante é aquela que apresentar primeiramente, aCaO=1 e, a partir desta situação, a maior quantidade de escória líquida possível, permitindo assim melhorar a cinética do processo.

A avaliação termodinâmica da eficiência de desfosforação de uma mistura desfosforante é feita mediante os seguintes parâmetros: basicidade ótica ( $\Lambda$ ), capacidade de fosfato ( $C_P$ ), coeficiente de partição ( $L_P$ ) e coeficiente de atividade do  $P_2O_5$  ( $\gamma_{P_2O_5}$ ). Entretanto, no presente trabalho serão utilizados os softwares termodinâmicos ThermoCalc e FactSage na avaliação das misturas desfosforantes propostas, uma vez que tais softwares atuam na identificação tanto de variáveis termodinâmicas quanto cinéticas que afetam a reação de desfosforação.

# 2 MATERIAIS E MÉTODOS

## 2.1 Procedimento Experimental

Os ensaios foram realizados em um forno de resistência elétrica MAITEC, modelo 1700-FEE a 1400 °C. Um quilograma de ferro-gusa sólido foi carregado em cadinho de MgO-C e inserido em um forno, gás argônio foi injetado a fim de manter inerte a atmosfera para evitar a oxidação do metal.

Após 40 min., o ferro-gusa estava totalmente fundido. Então, foi retirada uma amostra inicial do metal através de um amostrador à vácuo e, em seguida, a mistura foi adicionada sobre o ferro-gusa através de um tubo de aço inoxidável. Depois de adicionada a mistura, um impeler de quatro pás de alumina fixo a uma haste também de alumina foi inserido no banho a uma rotação de 500 rpm. Amostras foram retiradas nos tempos de 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. A Figura 1 mostra um diagrama esquemático dos experimentos realizados.



554

ISSN 1982-9345



Figura 1- Diagrama esquemático dos experimentos realizados.

A Tabela 1 mostra a composição química inicial e a massa do ferro-gusa utilizada nos testes. Já a Tabela 2 mostra a composição química inicial e massa das misturas propostas e aplicadas nos testes experimentais.

Tabela 1. Composição química média do ferro-gusa.

Fe	S	С	Si	Ρ	Mn	10tal (70)		
94,66	0,005	4,45	0,32	0,12	0,39	100		

Tabela- 2. Composição química inicial e massa das misturas desfosforantes.

Micturo			Composi	ção (%)			Massa da	
Wistura	FeO	CaO	SiO2	AI2O3	MgO	MnO	Mistura (g)	
DP1	71,6	25,6	1,65	0,68	0,13	0,34	65	
DP2	65,8	31,5	1,60	0,64	0,15	0,31	65	
DP3	60,0	37,4	1,51	0,63	0,18	0,28	65	
DP4	56,1	41,3	1,49	0,61	0,25	0,27	65	
DP5	52,3	43,4	3,2	1,0	0,2	0,0	65	
DP6	50,5	44,6	3,8	0,9	0,2	0,0	65	
DP7	55,1	39,1	4,6	0,9	0,2	0,0	65	
DP8	50,1	43,0	5,8	0,9	0,2	0,0	65	

## 2.2 Cálculos Termodinâmicos Usando Modelos da Literatura

As equações referentes a estes modelos são mostradas na Tabela 3. Estes modelos foram utilizados por possuírem condições e características semelhantes aos testes experimentais a serem realizados neste trabalho.

Tabela 3 - Modelos termodinâmicos da literatura utilizados
--

Autor	Modelo
Young	$\log Cp = -18,184 + 35,84.\Lambda - 22,35.\Lambda^2 + \frac{22.930.\Lambda}{T} - 0,06257.\% FeO$
Ū	-0,04256. % <i>MnO</i> + 0,359. % <i>P</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>5</sub> <sup>0,3</sup>
Healy	$\log \frac{(\% P)}{[\% P]} = \frac{22.350}{T} + 0.08.(\% CaO) + 2.5.\log(\% Fe_{total}) - 16$
Suito e Inoue	$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = 0.072[(\%CaO) + 0.3.(\%MgO)] + 2.5.\log(\%Fe_{total}) + \frac{11.570}{T} - 10.52$
Turkdogan	$\log(\gamma_{P_2o_5}) = -1.12.(22.N_{Ca0} + 15.N_{Mg0} + 13.N_{Mn0} + 12.N_{Fe0} - 2.N_{Si02}) - \frac{42000}{T} + 23.58$

## 2.3 Avaliação das Misturas Através dos Softwares de Termodinâmica Computacional

Todos os cálculos termodinâmicos computacionais foram realizados com o software FactSage versão 6.4 e o ThermoCalc. O banco de dados para o ThermoCalc foi o Slag3. Para o FactSage, o banco de dados utilizado para a avaliação das misturas e escórias foi o FToxid, e para a análise do equilíbrio metal/escória foi o FSsteel.

\* Contribuição técnica ao 47º Seminário de Aciaria – Internacional, parte integrante da ABM Week, realizada de 26 a 30 de setembro de 2016, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.



O processo de De-P pode ser visualizado na Figura 2, onde é mostrada a variação da [%P] com o tempo. A desfosforação, nas condições usadas, ocorreu mais expressivamente nos primeiros minutos.



Figura 2 - Concentração de (a) [%P] e (b) [%P]/ [%P]0 com o tempo no ferro-gusa mediante o tempo nos testes de DeP realizados a 1400 °C.

A Tabela 4 mostra a composição da escória final obtida nos testes de desfosforação e a eficiência da desfosforação (η) calculada através da equação 3.

$$\eta(\%) = \frac{\left( \left[\% P_i \right] - \left[\% P_f \right] \right)}{\left[\% P_i \right]} x100$$
 (2)

Mictures	Composição (%)								
WISturds	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	η(%)	
DP3	27,7	52,3	11,5	2,11	1,86	0,30	4,23	89,57	
DP4	24,4	57,1	12,2	0,90	1,17	0,30	3,93	79,46	
DP2	35,2	41,1	13,8	2,84	2,14	0,55	4,37	77,15	
DP1	42,4	32,3	14,7	1,40	3,91	0,60	4,69	73,88	
DP6	12,1	53,8	18,4	7,12	4,76	0,20	0,85	57,08	
DP5	11,6	54,0	18,1	5,32	4,45	0,21	1,15	31,45	
DP8	14,0	53,1	23,1	4,27	2,33	0,18	1,95	14,48	
DP7	14.0	52.2	21.1	6.17	3.67	0.22	3.14	7.98	

Tabela 4- Concentração final da escória gerada nos testes de desfosforação DP1 à DP8.

Observa-se na Tabela 4 que a escória gerada ao final dos testes de desfosforação apresenta além dos compostos presentes na mistura inicial, a formação do pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e o aumento significativo da concentração de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>). Os teores destes compostos são justificados pelas reações de oxidação do fósforo e silício presentes no ferro-gusa.

### 3.2 Avaliação da Eficiência da Desfosforação Através das Escórias Finais

A avaliação da eficiência será realizada usando os modelos da literatura e com uso de ferramentas de termodinâmica computacional.

# 3.2.1 Avaliação com uso dos modelos de coeficiente de atividade de P2O5, capacidade de fosfato e coeficiente de partição de fósforo

A Tabela 5 mostra os resultados dos cálculos de basicidade ótica ( $\Lambda$ ), coeficiente de atividade do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, capacidade de fosfato (C<sub>P</sub>) e coeficiente de partição do fósforo (L<sub>P</sub>) das escórias finais.

ISSN 1982-9345



1	Tabela 5 ·	Basicidade ótic	a, coeficiente de	atividade d	o P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , o	capacidade	de fosfato e	e coeficiente c	le
1	partição d	o fósforo das es	córias geradas n	o final do pr	ocesso.				

Mistura	٨	Log (ɣ <sub>P2O5</sub> )	Log (C <sub>P</sub> )	Log (L <sub>P</sub> ) Healy	Log (L <sub>P</sub> ) Turkdogan	η(%)
DP3	0,80	-19,26	5,29	4,88	3,53	89,57
DP4	0,82	-19,77	5,74	5,12	3,73	79,46
DP2	0,74	-17,51	4,00	4,24	2,99	77,15
DP1	0,70	-16,45	2,85	3,74	2,6	73,88
DP6	0,82	-18,22	6,32	4,09	2,8	57,08
DP5	0,82	-18,48	6,45	4,06	2,76	31,45
DP8	0,80	-17,42	6,04	4,20	2,86	14,8
DP7	0,80	-17,46	6.10	4,13	2.82	7,98

A Figura 3 compara a eficiência obtida nos testes experimentais com os parâmetros termodinâmicos presentes na literatura.



Figura 3 - Relação entre a eficiência desfosforante (a) C<sub>P</sub> e (b) L<sub>P</sub> das escórias finais.

A partir dos dados apresentados na Figura 3 não é possível relacionar diretamente a eficiência do processo de desfosforação com o aumento da capacidade de fosfato ou ainda do coeficiente de partição de fósforo da escória final. Observa-se que a correlação entre os parâmetros termodinâmicos e a eficiência obtida nos testes experimentais foi relativamente baixo, aproximadamente 0,3. Tal fato é justificado pela limitação de fatores e características do processo de desfosforação que são levados em consideração no cálculo destes parâmetros.

### 3.2.2 Avaliação das escórias finais com uso de software de termodinâmica

As escórias geradas ao final dos testes experimentais de desfosforação, cuja composição química foi mostrada na Tabela 4, foram avaliadas através do software de termodinâmica computacional. A Tabela 6 mostra as fases formadas e a atividade do CaO e FeO na escória final obtidas através do FactSage e TermoCalc.

O software de termodinâmica faz os cálculos das fases da escória no equilíbrio e, neste trabalho, buscou-se estudar a escória final. Logo, as seguintes considerações foram feitas para simular o processo real: (1) Fases presentes no equilíbrio, que não formam em casos reais, foram inibidas; (2) A formação de gás CO foi inibida, uma vez que o caso real mostra que a descarburação é ínfima no pré-tratamento.

	•			,											
Mint	0/1	í	Fases sólidas formadas (%)							0	-0	- 5	- 0	(0/)	
WISt.	7₀∟Iq.		Ca	aO	C	3S	C	2S	M	gO	ac	aO	аг	eO	η (%)
DP3	66,2	93,8	2,8	5,8	30,6	-	-	-	0,4	0,4	1,00	1,00	0,51	0,29	89,57
DP4	56,1	86,7	8,7	13,3	35,2	-	-	-	-	-	1,00	1,00	0,53	0,30	79,46
DP2	98,3	100,0	-	-	1,7	-	-	-	-	-	0,39	0,21	0,65	0,76	77,15
DP1	100,0	100,0	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	0,17	0,78	0,78	73,88
DP6	68,7	69,6	-	-	30,3	10,7	-	16,5	1,0	3,2	0,40	0,97	0,38	0,16	57,08
DP5	70,0	62,1	-	-	29,4	24,7	-	9,9	0,7	3,2	0,40	0,97	0,36	0,17	31,45
DP8	62,0	63,3	-	-	3,1	-	35,0	36,6	-	0,1	0,36	0,60	0,50	0,30	14,80
DP7	73,6	77,0	-	-	11,8	-	14,6	22,3	-	0,7	0,36	0,50	0,46	0,24	7,98

**Tabela 6** - Fases formadas e atividade do CaO e FeO na escória final a 1400 °C obtidas a partir do FactSage (valores destacados) e ThermoCalc.

C3S: 3CaO.SiO<sub>2</sub> e C2S- 2CaO.SiO<sub>2</sub>

### 47º Aciaria

A formação de CaO sólido na temperatura de 1400°C só ocorreu nas misturas DP3 e DP4, sendo também as únicas que não apresentaram a formação de 2CaO.SiO<sub>2</sub> e/ou 3CaO.SiO<sub>2</sub>. Já as misturas DP5 à DP8, onde encontraram formação dessas fases sólidas, houve diminuição da quantidade de fase líquida disponível para a reação. Nestas misturas, a maior quantidade de SiO<sub>2</sub> consumiu o CaO que deveria estar disponível para reagir com o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na interface metal-escória para formar o 3CaO.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na escória líquida. A variação da eficiência ( $\eta$ ) da desfosforação com a %Líquido, atividade do CaO e atividade do FeO é mostrado na Figura 4, com base nos resultados obtidos pelos dois programas.



Figura 4 - Relação entre a eficiência desfosforante e (a) %líquido na escória; (b) a atividade do CaO e (c) a atividade do FeO.

É possível observar a correlação existente entre a quantidade de líquido presente na escória e a eficiência da desfosforação, onde o aumento na porcentagem tende a aumentar a eficiência uma vez que esta favorece a cinética do processo, onde uma escória mais fluída facilita a interação metal/escória. Já acao e a aFeO, apresentaram baixa correlação com a eficiência obtida no processo. Isso devido a estes fatores sozinhos não serem suficientes para explicar o processo, uma vez que formação das fases sólidas nas misturas DP5 à DP8 mudam totalmente o comportamento da escória, influenciando na quantidade de líquido gerado e, por consequência, na cinética.

Portanto os parâmetros analisados anteriormente não permitem uma avaliação precisa de qual escória será a mais eficiente, sendo preciso desenvolver um modelo que possibilite uma análise mais precisa de qual escória será mais eficiente, como é mostrado a seguir.

Por conta da baixa correlação entre a porcentagem de líquido, atividade da CaO e atividade do FeO, foi proposto um novo parâmetro para correlacionar as informações obtidas através das simulações computacionais e a eficiência encontrada na prática, chamado Fator de Desfosforação (F<sub>DeP</sub>). A criação deste fator foi baseada nas seguintes reações e equações:

$$2[P] + 5(FeO) + 3(CaO) = 5[Fe] + (3CaO.P_2O_5)$$
(1)

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

$$\ln(\mathbb{P}P) = \frac{1}{2}\ln(a_{3Ca0.P205}) + \frac{\Delta G^{0}}{2RT} - \frac{5\mu_{02}}{4RT} - \frac{3}{2}\ln(a_{Ca0}) - \ln(f_{P}) \quad (3)$$
$$\frac{d([P])}{d(P)} = -k\frac{A}{2}\left([P] - [P]_{22}\right) \quad (4)$$

$$\frac{d(1-1)}{d(t)} = -k\frac{\pi}{W} \cdot ([P] - [P]_{eq}) \quad (4)$$

Pela análise destas equações pode-se notar que a escória mais eficiente será aquela que possuir, ao mesmo tempo: atividade de CaO igual a 1, maior atividade de FeO possível e maior quantidade de fase líquida possível, desde que não diminua a atividade do CaO para valores menores que 1. Ou seja, a escória deve ter o teor de CaO apenas necessário para saturar a escória.

Foi então criado um novo parâmetro para correlacionar as informações obtidas através das simulações computacionais e a eficiência encontrada na prática. Esse fator leva em consideração a fração de fase líquida formada na escória na temperatura de 1400°C, a atividade do CaO e a atividade do FeO. Este fator foi chamado de Fator



de desfosoração ( $F_{DeP}$ ) e inicialmente foi definido conforme a equação 5, onde  $N_{Líquido}$  e  $N_{Sólido}$  são a fração mássica de líquido e fração mássica de sólido, respectivamente.

$$Fator_{DeP} = a_{CaO} + a_{FeO} + (N_{Liquido} - N_{Solido})$$
(5)

Foram então usados os dados gerados pelos experimentos feitos com as escórias DP1 à DP4 para fazer um ajuste na equação 5, através de sua correlação com a eficiência. Depois deste procedimento chegou-se a um novo valor do fator mostrado na equação 6, onde os experimentos DP5 à DP8 foram usados para validar o modelo.  $Fator_{DeP} = a_{CaO} + a_{FeO} + (N_{Liauido} - N_{Solido})x0,75$  (6)

Com os dados da Tabelas 6 foram determinados os valores de F<sub>DeP</sub> e correlacionadas com a eficiência de De-P. Os resultados são apresentados na Figura 5.



Figura 5 – Eficiência das misturas x Fator de De-P da escória, (a) FactSage, (b) ThermoCalc.

A partir da Figura 5, pode-se notar que quanto maior F<sub>DeP</sub>, maior será a eficiência. A melhor correlação alcançada foi através do FactSage usando o banco de dados FToxid, com valor de 0,965. As próximas discussões foram tomadas com base no resultado obtido por este banco. Com o auxílio da linha de tendência e a equação disposta, foi calculado o fator de desfosforação que terá a melhor eficiência através da equação:

 $\eta(\%) = 143,13xln(Fator) - 3,7713$  (7)

# 3.3 Avaliação da Eficiência da Desfosforação Através do Equilíbrio Termodinâmico Metal e Escória

O equilíbrio termodinâmico metal e escoria foi avaliado no software FactSage. Os resultados do teor de fósforo de equilíbrio são apresentados na Tabela 7. A Figura 6 relaciona a eficiência das misturas defosforante com o fósforo de equilíbrio.

Tabela 7 – Teor de fósforo de equilíbrio (%).

Misturas	FToxid	η (%)
DP1	1,29E-04	73,88
DP2	1,60E-05	77,15
DP3	1,20E-05	89,57
DP4	3,50E-05	79,46
DP5	3,53E-03	31,45
DP6	3,99E-03	57,08
DP7	2,85E-03	7,98
DP8	5,54E-03	14,8



Figura 6 – Eficiência x Fósforo de equilíbrio.

# 3.4 Avaliação da Eficiência da Desfosforação Através das Misturas Iniciais

Esta seção trata da avaliação do processo de desfosforação tomando como base os resultados obtidos na análise química da mistura inicial. Neste ponto iremos discutir apenas os resultados obtidos pelas misturas DP1 à DP4, excluindo DP5 à DP8 por conta da sua baixa eficiência. O software utilizado foi o FactSage pois apresentou melhores resultados.

# 3.4.1Avaliação com uso dos modelos de coeficiente de atividade de P2O5, capacidade de fosfato e coeficiente de partição de fósforo

A Tabela 8 mostra os resultados de basicidade ótica, coeficiente de atividade do  $P_2O_5$ , capacidade de fosfato e coeficiente de partição do fósforo das misturas desfosforantes. Os dados usados para os cálculos foram retirados da Tabela 2. **Tabela 8** - Basicidade ótica, coeficiente de atividade do  $P_2O_5$ , capacidade de fosfato e coeficiente de partição do fósforo das misturas desfosforantes.

Mistura	٨	Log (ɣ <sub>P205</sub> )	Log (C <sub>P</sub> )	Log (L <sub>P</sub> ) Healy	Log (L <sub>P</sub> ) Turkdogan	η(%)
DP3	0,69	-18,73	0,56	4,12	2,91	89,57
DP4	0,71	-19,18	1,13	4,35	3,11	79,46
DP2	0,66	-18,06	-0,32	3,78	2,61	77,15
DP1	0,63	-17,39	-1,23	3,44	2,31	73,88

Observa-se a partir da Tabela 8 que para as misturas iniciais o aumento na relação CaO/FeO acarreta o aumento dos parâmetros termodinâmicos. Este comportamento está relacionado ao fato de que os cálculos destes parâmetros termodinâmicos levam em consideração, principalmente, a basicidade ótica e a concentração de CaO. O mesmo resultado foi observado para as escórias finais.

A Figura 7 compara a eficiência obtida nos testes experimentais com os parâmetros termodinâmicos presentes na literatura, usando como base os dados das misturas inicias.



Figura 7 - Relação entre a eficiência desfosforante e (a) CP e (b) LP das misturas iniciais.

A partir dos dados apresentados na Figura 7 é possível relacionar diretamente a eficiência do processo de desfosforação com o aumento da capacidade de fosfato ou ainda do coeficiente de partição de fósforo da mistura desfosforante. Observa-se que a correlação entre os parâmetros termodinâmicos e a eficiência obtida nos testes experimentais foi de aproximadamente 0,4. Tal fato é justificado pela limitação de fatores e características do processo de desfosforação que são levados em consideração no cálculo destes parâmetros

As misturas desfosforantes iniciais foram simuladas no software FactSage na temperatura de 1400°C e pressão de 1 atm, com a finalidade de identificação da quantidade de fase líquida, a verificação da possibilidade de existência de formação de compostos sólidos e a obtenção das atividades de CaO (a<sub>CaO</sub>) e de FeO (a<sub>FeO</sub>). A Tabela a seguir mostra os resultados.

Tabela 9 - Fases formadas, acao e aFeo na mistura desfosforante a 1400 °C.

м	ictura	%Líquido	Fase sólida	2020	aEaO	n (%)	
IVI	istura	⁄₀⊏iquido	CaO	acao	areo	1 ( 70)	
	DP3	99,3	0,67	1	0,38	89,57	
l	DP4	93,2	6,78	1	0,38	79,46	
	DP2	100	-	0,6	0,51	77,15	
	DP1	100	-	0,4	0,62	73,88	

A Figura 8 avalia como os parâmetros %Líquido, %CaO, a<sub>CaO</sub> e a<sub>FeO</sub> das misturas iniciais se correlacionam com a eficiência obtida nos testes.



**Figura 8** - Relação entre (a)  $\eta(\%) \times \%$ líquido na escória; (b)  $\eta(\%) \times \%$ CaO sólido; (c) %Líquido x %CaO, (d)  $\eta(\%) \times$ atividade do CaO e (e)  $\eta(\%) \times$ atividade do FeO.

A Figura 8 indica a tendência a diminuição da quantidade de líquido (menor quantidade de FeO na escória e consequente menor a<sub>FeO</sub>) e a um aumento na atividade do CaO. Com isso temos uma tendência ao aumento da eficiência da mistura desfosforante. A %CaO e a %Líquido demonstram ainda que existe um valor onde estes parâmetros deixam de beneficiar a eficiência e passam a se comportar de maneira contraria. Isso ocorre pois, de (c), temos que com o aumento da %CaO a quantidade de líquido na escória diminui, desfavorecendo a cinética do processo, que necessita de uma escória mais fluída para a reação metal/escória.

Levando em conta todas as considerações feitas na determinação do modelo utilizando as escórias finais, foi também determinado um fator de DeP para as misturas iniciais.

Este parâmetro é importante, pois é necessário se ter uma determinada porcentagem de CaO solido nas misturas iniciais para manter a escória sempre saturada em CaO (a<sub>CaO</sub>=1) no final do processo. Além disto, esta quantidade de CaO sólida deve ser a mínima necessária para manter a a<sub>CaO</sub>= 1, porém não deve ser maior que isto, para que se tenha uma escória com a maior quantidade de líquido possível. Este parâmetro é mostrado na equação abaixo, sendo a mesma utilizada para as escórias finais.

$$Fator_{DeP} = a_{CaO} + a_{FeO} + (N_{Liquido} - N_{Solido})x1,66 \quad (6)$$

A Figura 9 apresenta a relação entre a eficiência e o fator de desfosforação calculado para as misturas iniciais.



**Figura 9** – Eficiência das misturas x Fator de De-P das misturas iniciais, usando (a) FactSage. A partir da Figura 9, com o auxílio da linha de tendência e a equação disposta, é possível prever a eficiência da mistura inicial, conforme a equação abaixo.

 $\eta(\%) = 135,84(Fator) - 61,083$  (8) Por fim, o modelo apresentado pode ser usado para qualquer faixa de composição de escória do sistema CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, desde que as condições experimentais do sistema sejam mantidas, como temperatura e agitação.

# 4 CONCLUSÃO

Analisando as escórias finais foi possível constatar que a mistura desfosforante mais eficiente será aquela que na escória final apresentar: (a) Saturação em CaO, ou seja, atividade do CaO igual a 1; (b) Atividade de FeO maior possível e (c) Maior quantidade de fase líquida possível.

Pela análise das misturas iniciais a melhor mistura será aquela que tiver: (a) atividade do CaO igual a 1; (b) uma quantidade de CaO sólido para manter a escória líquida saturada em CaO até o final do processo; (c) uma maior quantidade de líquido e de FeO, desde que respeitando os itens (a) e (b).

# Agradecimentos

A CAPES pela bolsa de mestrado.

# REFERÊNCIAS

- 1 CAMPOS, V. F. Curso sobre Pré-refino de Ferro-Gusa. 1. ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1984. 31p.
- 2 TURKDOGAN, E.T. Fundamentals of Steelmaking. 1. ed. London: The Institute of Materials, 331p, 1996.
- 3 HEALY, G. W. A new look at phosphorus distribution. Journal of Iron and Steel Institute, v. 208, p. 664-668, 1970.
- 4 RIZZO, E. Introdução aos processos de refino primário dos aços nos convertedores a oxigênio. São Paulo. ABM Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 118p, 2005.
- 5 SAMPAIO, R. A. Utilização da termodinâmica clássica e computacional no estudo das etapas de dessiliciação, desfosforação e dessulfuração do ferro-gusa em seu pré-tratamento. 2014. 149f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória. 2014.
- 6 BROSEGHINI, F. C. Utilização de termodinâmica computacional no estudo da desfosforação de ferro-gusa por escórias do sistema CaO-FeO. 2015.106 f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Instituto Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2015.