

## DETERMINAÇÃO DOS FLUXANTES MAIS EFICIENTES NO PROCESSO DE DESFOSFORAÇÃO\*

André Oliveira Galon<sup>1</sup>

Caio Vaccari Silva<sup>2</sup>

Victor Bridi Telles<sup>3</sup>

Elton Volkers do Espírito Santo<sup>4</sup>

Raphael Mariano de Souza<sup>5</sup>

Felipe Fardin Grillo<sup>6</sup>

José Roberto de Oliveira<sup>7</sup>

### Resumo

Para atender a demanda do mercado por aços com teores de fósforo cada vez menores, dominar os métodos desfosforantes mais eficientes é fundamental. Desse modo, o uso da termodinâmica computacional é extremamente importante, uma vez que as simulações via softwares representam um caminho rápido, seguro e eficiente para se obter resultados no campo da aciaria. No presente trabalho foi proposto com uso do *FactSage 7.2* a análise da eficiência de desfosforação de diferentes fluxantes: fluorita, sodalita, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e barrilha; que foram adicionados a uma mistura desfosforante padrão de 70g, nas simulações a massa total foi mantida constante em 70g e a porcentagem em peso usada dos fluxantes na mistura foi de 5 e 10%. Como tem-se em literatura que é possível correlacionar o fator de desfosforação (FDeP) com a eficiência, após o cálculo do FDeP feito através das simulações do *FactSage*, foi feita a correlação com a eficiência para se saber qual o fluxante era o mais eficiente e qual era o efeito do aumento da porcentagem em peso dos fluxantes na mistura desfosforante. A fluorita mostrou-se o fluxante mais eficiente seguido da barrilha, e a maior eficiência era atingida quando a porcentagem em peso dos fluxantes era de 5%.

**Palavras-chave:** Desfosforação; Termodinâmica Computacional; Fluxantes.

### DETERMINATION OF THE MOST EFFICIENT FLUXES IN THE DEPHOSPHORIZATION PROCESS

#### Abstract

To meet the market demand for steels with increasingly lower phosphorus content, mastering the most efficient dephosphorizing methods is fundamental. Thus, the use of computational thermodynamics is extremely important, since the software simulations are a fast, safe and efficient way to obtain results in the area of steelmaking. In the present work it was proposed with *FactSage 7.2* the analysis of the efficiency of dephosphorization of different fluxes: fluorspar, sodalite, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and soda ash; which were added to a standard dephosphorizing mixture of 70g, in the simulations the total mass was kept constant at 70g and the percentage by weight of the fluxing agents used in the mixture was 5 and 10%. As we have in literature that it is possible to correlate the dephosphorization factor (FDeP) with the efficiency, after made the calculation of the FDeP through the *FactSage* simulations, the correlation with the efficiency was done to know which the fluxes was the most efficient and what was the effect of increasing the weight percentage of the fluxes in the dephosphorizing mixture. Fluorspar proved to be the most efficient fluxe followed by the soda ash, and the highest efficiency was achieved when the weight percent of the fluxes was 5%.

**Keywords:** Dephosphorization; Computational Thermodynamics; Fluxes.

<sup>1</sup> Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<sup>2</sup> Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<sup>3</sup> Doutor em Engenharia Química, Pós-doutorando, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<sup>4</sup> Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<sup>5</sup> Graduando em Engenharia Metalúrgica, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<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, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<sup>7</sup> Prof. Dr. do Instituto Federal do Espírito Santo, IFES, dos cursos de graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Para a produção de aços com baixos teores de fósforo é feita uma etapa de desfosforação, a etapa de desfosforação de ferro-gusa pode ser realizada em convertedor, carro torpedo ou panela de transferência de gusa. A escolha da metodologia e dos equipamentos destinados a esta operação dependem do layout e das limitações físicas e financeiras da empresa que deseja implantar tal processo.

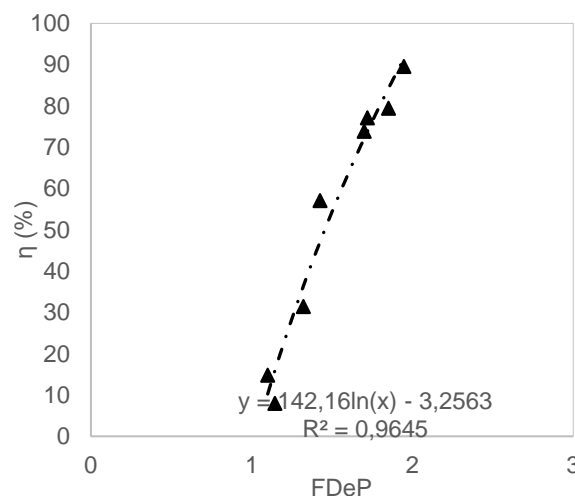
O fósforo, segundo Costa e Silva [1], possui teor máximo rigorosamente controlado nos aços, situando-se entre 0,005% e 0,1 %, a depender da qualidade desejada e da aplicação a que se destina o aço. Turkdogan [2], complementa que teores de fósforo acima de 0,15% no ferro-gusa causam problemas na operação, projetando escória para fora dos convertedores, devido às quantidades de misturas desfosforantes que são necessárias para realizar a desfosforação.

O estudo e a determinação dos efeitos dos principais parâmetros de processo da desfosforação são essenciais para guiar as novas tecnologias e melhorias implantadas no caminho da maior eficiência de processo e do menor custo possível de tratamento. Dentro deste caminho, o uso de testes experimentais em escala laboratorial aliada a termodinâmica computacional, tem sido o método mais interessante, ágil e eficiente para se estudar tais parâmetros e avaliar seu impacto no processo.

Broseghini [3] em conjunto com Oliveira [4] foram capazes de relacionar a eficiência dos processos de desfosforação com as propriedades das escórias finais, obtidas pelo software de termodinâmica computacional *FactSage* 6.4. Os autores, através de estudos matemáticos e estatísticos, apresentaram a Equação 1 como representação da relação entre as propriedades da escória final e um fator de desfosforação (FDeP), que está diretamente relacionado com a eficiência do processo.

$$FDeP = a_{CaO} + a_{FeO} + (N_{Liquido} - N_{Solido})x0,75 \quad (1)$$

A curva FDeP x eficiência, gerada foi bastante satisfatória (coeficiente de determinação  $R^2 > 0,9$ ), onde o fator de desfosforação engloba a atividade do CaO ( $a_{CaO}$ ), atividade do FeO ( $a_{FeO}$ ) e as frações molares do líquido ( $N_{Liquido}$ ) e do sólido ( $N_{Solido}$ ). O resultado é mostrado na Figura 1.



**Figura 1.** Relação do fator de desfosforação (FDeP) com a eficiência de desfosforação para escórias finais.

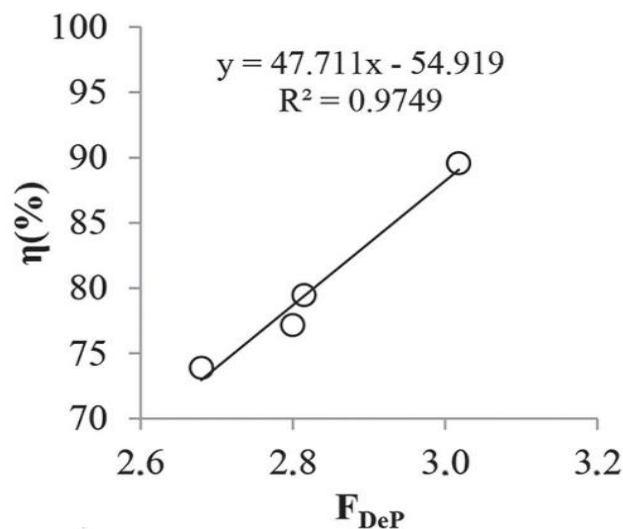
Broseghini [3], complementando Oliveira [4], afirma que a mistura desfosforante mais eficiente será aquela que apresentar escória final com saturação em CaO, ou seja, atividade do CaO igual a unidade ( $a_{CaO} = 1$ ), a maior atividade do FeO e a maior quantidade de fase líquida possíveis.

Após obter resultados bastante expressivos para o Fator de Desfosforação (FDeP) para escórias finais, os autores buscaram determinar alterações na equação inicial para que essa passasse a correlacionar a eficiência com um FDeP calculado a partir das misturas iniciais, ou seja, que pudesse prever o comportamento das misturas desfosforantes quando simulados os aquecimentos destas no *FactSage* 6.4 a 1400°C.

O modelo encontrado e proposto é mostrado na Equação (2).

$$FDeP = a_{CaO} + a_{FeO} + (N_{Líquido} - N_{Sólido}) \times 1,66 \quad (2)$$

A curva encontrada foi novamente bastante satisfatória, apresentando coeficiente de determinação  $R^2 > 0,95$ , como mostrado na Figura 2.



**Figura 2.** Relação do fator de desfosforação (FDeP) com a eficiência de desfosforação para as misturas iniciais.

Esse resultado sugere que as variáveis termodinâmicas utilizadas para o cálculo do FDeP, seja com escórias finais ou misturas iniciais, influenciam intensamente na determinação da capacidade de a escória participar do processo de desfosforação de forma eficiente.

Finalmente, o autor conclui que tanto para escórias finais quanto para misturas iniciais, quanto maior o valor do FDeP maior será a eficiência de desfosforação. Além disso, que as melhores misturas são as que apresentarem em suas propriedades a maior atividade de CaO, atividade de FeO e quantidade de líquido possíveis.

Diante disto, o presente estudo tem como objetivo analisar, via termodinâmica computacional com o uso do *software FactSage* versão 7.2, o efeito da adição de diferentes fluxantes nas propriedades termodinâmicas da mistura desfosforante DP3, cuja composição é mostrada na Tabela 1, e então relacionar a eficiência de desfosforação obtida pelos fluxantes adicionados a partir do valor calculado do FDeP para descobrir quais os melhores fluxantes para se adicionar a misturas desfosforantes.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Materiais e Métodos

A Tabela 1 mostra a composição química da mistura desfosforante base de 70 gramas utilizada neste estudo.

**Tabela 1.** Misturas desfosforantes e condições operacionais propostas

Mistura	Composição (%)				
	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
DP3	60,28	37,40	1,51	0,63	0,18

Fonte: Autor.

E na Tabela 2, temos a composição das matérias primas que foram testados junto a mistura para definir qual possui maior eficiência na desfosforação.

**Tabela 2.** Composição química das matérias primas (PPC: perda por calcinação)

Mistura	Composição (% em massa)												
	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaF <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Outros	PPC
Fluorita	0,00	3,44	10,70	5,14	0,00	64,10	1,63	3,86	0,00	0,00	0,00	4,33	6,83
Sodalita	0,00	0,00	48,00	21,00	1,00	0,00	5,90	3,50	13,00	0,00	0,00	1,70	6,00
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
Barrilha	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00

Fonte: Autor.

Novas misturas desfosforantes foram criadas utilizando como base a mistura padrão da Tabela 1 adicionando a ela 5 e 10% das matérias primas da Tabela 2 mantendo a massa total da mistura constante em 70 gramas, a soma total de algumas misturas não atinge 70 gramas devido à perda por calcinação e aos compostos não identificados (outros). na Tabela 3 temos a composição em massa das novas misturas originadas.

**Tabela 3.** Composição em massa das misturas desfosforantes

Mistura	Composição em Massa											
	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaF <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
DP3 + 5% Fluorita	40,09	24,99	1,38	0,60	0,12	2,24	0,06	0,14	0,00	0,00	0,00	
DP3 + 10% Fluorita	37,98	23,80	1,70	0,76	0,11	4,49	0,11	0,27	0,00	0,00	0,00	
DP3 + 5% Sodalita	40,09	24,87	2,68	1,15	0,15	0,00	0,21	0,12	0,46	0,00	0,00	
DP3 + 10% Sodalita	37,98	23,56	4,31	1,87	0,18	0,00	0,41	0,25	0,91	0,00	0,00	
DP3 + 5% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,09	24,87	1,00	0,42	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	3,50	0,00	
DP3 + 10% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,98	23,56	0,95	0,40	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	7,00	0,00	
DP3 + 5% Barrilha	40,09	24,87	1,00	0,42	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,50	
DP3 + 10% Barrilha	37,98	23,56	0,95	0,40	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,00	

Fonte: Autor.

Após determinada a composição em massa das novas misturas desfosforantes criadas, foram feitas as simulações termodinâmicas por meio do *FactSage 7.2*.

## 2.1.2 Análise Termodinâmica Computacional

A análise termodinâmica computacional das misturas iniciais utilizou o *software FactSage 7.2*. A simulação consistiu em determinar as propriedades termodinâmicas das misturas da Tabela 3, para assim determinar eficiência de desfosforação das misturas na temperatura de trabalho de 1400°C, a licença do software pertence ao Instituto Federal de Educação do Espírito Santo - PROPEMM, Campus Vitória.

Os bancos de dado selecionado para avaliar o equilíbrio foi o FToxid e o FactPS. Nos bancos de dados do *FactSage* existem sub-bancos de dados que atuam de modo a definir mais precisamente os compostos presentes nas misturas no equilíbrio termodinâmico e também são utilizados para a avaliação dos compostos formados na fase líquida das misturas, para o banco de dados FToxid foram utilizados os sub-bancos de dados: SlagA, para as misturas com sodalita e barrilha; SlagH junto com CaFh, para as misturas com fluorita e SlagD para as misturas com B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nessas simulações foram determinadas a fração de fase líquida e sólida, viscosidade e a atividade do CaO e FeO.

## 2.2 Resultados e Discussão

### 2.2.1 Análise termodinâmica computacional das misturas desfosforantes

Nesta etapa, as misturas desfosforantes estudadas tiveram suas propriedades termodinâmicas avaliadas utilizando-se simulações termodinâmicas computacionais no *software FactSage 7.2*, a uma temperatura de 1400°C. Os resultados encontrados são mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Resultado da análise da Termodinâmica Computacional

Mistura	aCaO	aFeO	Sólidos Formados	%Liq	%Sól	Viscosidade (Poise)
			(%) CaO			
DP3 + 5% Fluorita	1,000	0,343	100,000	99,788	0,212	0,226
DP3 + 10% Fluorita	0,938	0,341	0,000	100,000	0,000	0,228
DP3 + 5% Sodalita	0,711	0,446	0,000	100,000	0,000	0,237
DP3 + 10% Sodalita	0,484	0,512	0,000	100,000	0,000	0,252
DP3 + 5% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,393	0,529	0,000	100,000	0,000	0,275
DP3 + 10% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,099	0,617	0,000	100,000	0,000	0,324
DP3 + 5% Barrilha	1,000	0,357	100,000	98,789	1,211	0,189
DP3 + 10% Barrilha	1,000	0,319	100,000	97,114	2,886	0,154

Fonte: Autor.

Analisando a Tabela 4 podemos inferir que os fluxantes de fluorita e barrilha foram as que apresentaram melhor desempenho, pois apresentaram maior atividade da CaO, vale ressaltar que a mistura em que foi acrescentado 5% do peso em fluxante de fluorita teve um desempenho superior a mistura que teve 10% do peso acrescentado, uma vez que a primeira alcançou atividade da CaO igual a 1 enquanto a com 10% obteve atividade da CaO igual a 0,938. As misturas com adição de fluxante de barrilha obtiveram resultados semelhantes com atividade da CaO igual a 1, ambas formaram uma pequena quantidade de CaO sólida, a mistura

que teve acréscimo de 10% Barrilha formou mais sólida que a mistura que teve acréscimo de 5%, saber qual combinação é a mais eficiente pode ser possível analisando o FDeP e fazendo uma correlação, o cálculo do FDeP será feito no próximo tópico.

Pela tabela 5 também é possível notar que a mistura com pior desempenho foi a mistura com adição de fluxante de  $B_2O_3$ , a mistura com adição de 5% do peso em  $B_2O_3$  apresentou baixa atividade do CaO de 0,393; quando foi aumentado a adição de  $B_2O_3$  para 10% do peso da mistura houve uma queda mais acentuada da atividade da CaO para 0,099.

### 2.2.2 Cálculo do FDeP e correlação do FDeP com eficiência de desfosforação

Broseghini [3] e Oliveira [4] propuseram que as misturas desfosforantes com as maiores eficiências seriam as que apresentassem como propriedades termodinâmicas a atividade do CaO igual a 1 e maior atividade do FeO e porcentagem de líquido possíveis. Essa proposição foi sintetizada na equação do FDeP (fator de desfosforação) citada anteriormente e mostrada na Equação 1.

$$FDeP = a_{CaO} + a_{FeO} + (N_{Liquido} - N_{Solido})x1,66 \quad (1)$$

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos para o FDeP obtido para os diferentes fluxantes.

**Tabela 5.** Resultados obtidos para o cálculo do FDeP

Mistura	FDeP
DP3 + 5% Fluorita	2.996
DP3 + 10% Fluorita	2.939
DP3 + 5% Sodalita	2.817
DP3 + 10% Sodalita	2.656
DP3 + 5% $B_2O_3$	2.582
DP3 + 10% $B_2O_3$	2.376
DP3 + 5% Barrilha	2.977
DP3 + 10% Barrilha	2.883

Fonte: Autor

Como Broseghini [5] demonstrou através de análise via termodinâmica computacional e testes experimentais, o maior FDeP será a mistura mais eficiente, correlacionando então os dados do FDeP da Tabela 5 podemos inferir quais os fluxantes aumentaram a eficiência da mistura e qual foi a quantidade ótima adicionada, na Figura 3 vemos a ordem dos fluxantes que foram mais eficientes.

## FDeP (fator de desfosforação)

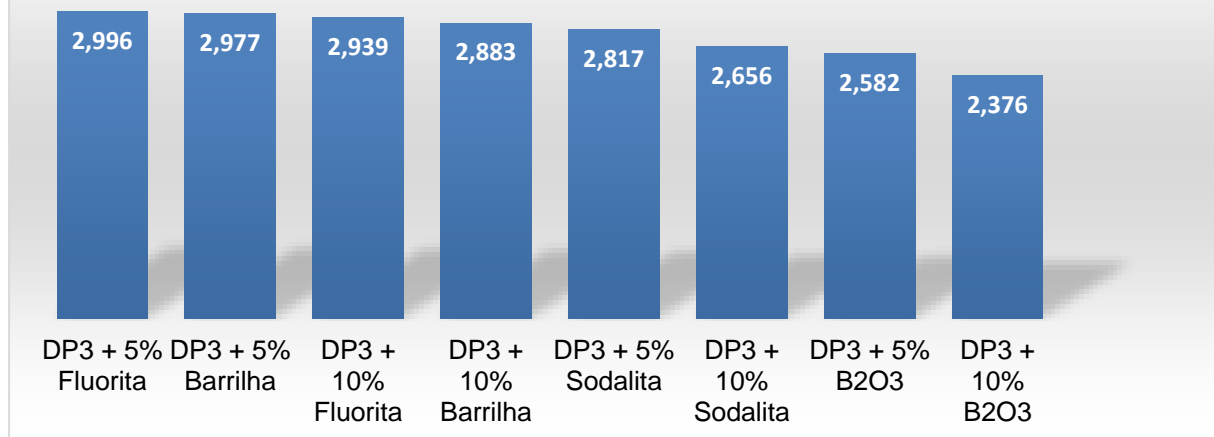


Figura 3. Análise dos Fluxantes com maior FDeP.

Como já era esperado devido a análise dos resultados anteriores, por terem obtido maior atividade da CaO, os fluxantes com fluorita e barrilha seriam os que teriam maior eficiência, e o fluxante de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o menos eficiente. O fluxante de fluorita, que foi adicionado com 5% de peso, foi o que obteve melhor resultado uma vez que além de ter obtido atividade da CaO igual a 1, foi também o que teve maior fração de líquido formado dos fluxantes que atingiram atividade da CaO igual a 1, esses resultados também evidenciam que o FDeP e por consequência a eficiência de desfosforação caem a medida que a quantidade de fluxante é aumentada, como foi visto os fluxantes que tiveram adição de 5% tiveram desempenho superior que os mesmos fluxantes com adição de 10%, no caso da mistura em que foi adicionado como fluxante a fluorita, quando foi aumentada de 5 para 10% a atividade da CaO teve uma ligeira queda e no caso da barrilha quando foi aumentada de 5 para 10% houve uma queda da fração de líquido formado.

### 3 CONCLUSÃO

Pela correlação entre o maior FDeP com a maior eficiência de desfosforação, constatou-se que os fluxantes adicionados a mistura que apresentariam maior eficiência seriam a fluorita e a barrilha com adição de 5%, respectivamente, e a adição do fluxante B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a mistura foi o que apresentou pior resultado.

No estudo também foi observado que o aumento da quantidade de fluxante de 5 para 10% resultou em uma queda do FDeP e por consequência da eficiência de desfosforação.

### Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de mestrado.

## REFERÊNCIAS

- 1 COSTA E SILVA, A. L. Cálculos de equilíbrio em aciaria através da termodinâmica computacional. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, v. 3, p. 45-52, 2006.
- 2 TURKDOGAN, E. T. Fundamentals of steelmaking. London: The Institute of Materials, 1996. 345p.
- 3 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.
- 4 OLIVEIRA, J. R. et al. Use of computational thermodynamic software in study of desulfurizing mixtures of hot metal. In: AISTech 2014, 2014, Indianapolis. Proceedings. Indianapolis: AISTech 2014, 2014. p. 1207-1212.
- 5 BROSEGHINI, F. C.; OLIVEIRA, H. C., SOARES, S. G.; Grillo, F. F., OLIVEIRA, J. R. Evaluating the hot metal dephosphorization efficiency of different synthetic slags using phosphorus partition ratio, phosphate capacity and computational thermodynamics. REM – Revista Escola de Minas. V. 71 - nº 2, 2018.