

ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DA %FeO NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE MISTURAS DESFOSFORANTES E DA GRANULOMETRIA DA CAL NA EFICIÊNCIA DE DESFOSFORAÇÃO*

Caio Vaccari Silva¹
Anna Paula Littig Berger²
Victor Bridi Telles³
Felipe Fardin Grillo⁴
José Roberto de Oliveira⁴

Resumo

No presente trabalho foi proposto uma análise da eficiência de desfosforação de uma mistura padrão M1 e outras três misturas, onde foi realizado um aumento progressivo da %FeO em sua composição química (5%, 10% e 15%). Além disso, esta mistura padrão M1 foi testada utilizando-se CaO em duas granulometrias diferentes, uma mais fina (M1A) e uma mais grosseira (M1). Os testes experimentais foram realizados a uma temperatura de 1400°C, com agitação de 450 RPM, em um forno de resistência. Para a análise das propriedades da escória, foram realizadas simulações através do software de termodinâmica computacional *FactSage 7.2* e análises de imagens obtidas da superfície do cadinho ao final dos experimentos no software *Quantikov*. A mistura M1 apresentou melhor desempenho do que as misturas onde foi adicionada uma maior quantidade de FeO, visto que foi observado que à medida que a %FeO nas misturas é aumentada, a eficiência de desfosforação diminui. Além disso, a utilização de uma granulometria grosseira mostrou-se mais eficiente do que a granulometria fina, devido a maior aglomeração causada por essa. Esses resultados corroboraram as equações utilizadas para calcular o Fator de Desfosforação (FDeP), calculado para correlacionar as propriedades termodinâmicas das misturas desfosforantes e a eficiência de desfosforação.

Palavras-chave: Desfosforação de Ferro-Gusa; Termodinâmica Computacional; Análise de imagens.

STUDY OF THE EFFECT OF %FeO VARIATION IN CHEMICAL COMPOSITION OF DEPHOSPHORIZATION MIXTURES AND CAO GRANULOMETRY ON THE EFFICIENCY OF DEPHOSPHORIZATION

Abstract

In the present work an analysis of the dephosphorizing efficiency of a standard mixture M1 and other three mixtures with increasing percentage of FeO (5%, 10% and 15%) were proposed. Besides those experiments, the standard mixture M1 was tested using two different CaO granulometries, a fine one (M1A) and a coarse one (M1). Experimental tests were carried out at a temperature of 1400°C, with constant agitation of 450 RPM in a resistance heated furnace. Simulations were also performed through computational thermodynamics software *FactSage 7.2* and analyzes of images of the surface of the crucible obtained at the end of the experiments were analyzed through the software *Quantikov*. The mixture M1 yield better efficiency than the other with the increased amount of FeO, since it was observed that as the %FeO in the mixtures increases, the dephosphorization efficiency decreases. Besides those results, using a coarse granulometry yield better results than using fine granulometry, since it generates more particles agglomeration than the coarse one. These results corroborate the equation use to calculate the Fator de desfosforação (FDeP), calculated to correlate slags thermodynamical properties and dephosphorization efficiency.

Keywords: Hot Metal Dephosphorization; Computational Thermodynamics; Image analysis.

¹ Engenheiro Metalurgista e Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Vitória, ES, Brasil.

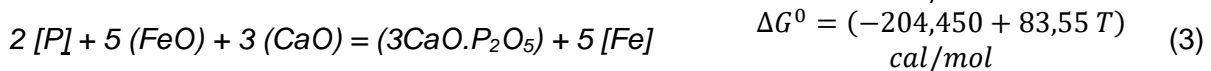
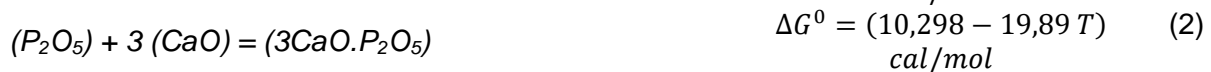
² Engenheira Metalurgista e Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, IFES, Vitória, ES, Brasil.

³ Doutor em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

⁴ Prof. Dr. do Instituto Federal do Espírito Santo, IFES, Professor dos cursos de graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1 INTRODUÇÃO

Segundo Turkdogan [1] a reação de desfosforação se dá através da oxidação do fósforo presente no metal pelo o oxigênio fornecido a partir do óxido de ferro presente na escória, como exposto na Equação 1, e posterior fixação do pentóxido de fósforo pela cal presente na escória, através da reação dada na Equação 3. A Equação 3 é proveniente da soma das Equações 1 e 2.



Esta reação é exotérmica e será favorecida, até certo ponto, pela diminuição da temperatura do processo. Desta forma, a reação se processa com maior eficiência termodinâmica na temperatura de pré-tratamento de ferro-gusa (1400°C).

Wei e colaboradores [2] assumem que a cinética de desfosforação é controlada pelo transporte de massa do fósforo no metal e na escória e, de maneira global, utilizam a Equação (4) para se estudar os parâmetros cinéticos associados ao processo de desfosforação.

$$-\frac{d[\%P]}{d(t)} = \frac{k' \rho A}{W} ([\%P] - [\%P]_{eq}) \quad (4)$$

Onde $-\frac{d[\%P]}{d(t)}$: taxa de desfosforação (%P/min), k' : coeficiente global de transferência de massa (m/s), ρ : a densidade do metal (kg/m³), A : área superficial (m²), W : massa do metal (kg), $[\%P]$: quantidade de fósforo em um dado tempo t e $[\%P]_{eq}$: quantidade de fósforo no equilíbrio.

Broseghini [3] e Broseghini *et. al.* [4] desenvolveram as Equações (5) e (6) para prever a eficiência de desfosforação através de um parâmetro chamado Fator de Desfosforação (FDeP), que é baseado nas propriedades termodinâmicas das escórias, como atividade do CaO, atividade do FeO e a porcentagem de líquidos e sólidos na escória. A Equação (5) é utilizada para prever a eficiência a partir das propriedades das escórias finais e a Equação (6) a partir das misturas iniciais.

$$FDeP = a_{CaO} + a_{FeO} + (N_{Liquido} - N_{Solido}) \times 0,75 \quad (5)$$

$$FDeP = a_{CaO} + a_{FeO} + (N_{Liquido} - N_{Solido}) \times 1,66 \quad (6)$$

Os autores determinaram que as melhores misturas desfosforantes foram aquelas que apresentaram, termodinamicamente, a maior atividade do CaO e atividade do FeO possíveis, apresentando a menor quantidade possível de sólidos.

Portanto, este estudo agregou os conhecimentos obtidos através da termodinâmica computacional com testes experimentais em laboratório para desenvolver misturas desfosforantes e estudar a correlação do efeito dos principais parâmetros do processo e das propriedades das misturas desfosforantes com a eficiência de desfosforação, encontrando as melhores condições para eliminação eficiente de fósforo do ferro-gusa. Além disso, busca encontrar e validar o modelo empírico do fator de desfosforação (FDeP) para a predição da eficiência das misturas desfosforantes em testes experimentais.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

A Tabela 1 mostra as misturas estudadas e as condições operacionais utilizadas.

Tabela 1 – Composição química das misturas desfosforantes e condições operacionais propostas

Exp.	Composição (%)					Temp. (°C)	Massa (g)	Rotação (RPM)	Granulometria
	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO				
M1A	60,28	37,40	1,51	0,63	0,18	1400	70	450	42 µm
M1	60,28	37,40	1,51	0,63	0,18	1400	70	450	1 a 3mm
M2	65,00	32,68	1,51	0,63	0,18	1400	70	450	1 a 3mm
M3	70,00	27,68	1,51	0,63	0,18	1400	70	450	1 a 3mm
M4	75,00	22,68	1,51	0,63	0,18	1400	70	450	1 a 3mm

O ferro-gusa utilizado no estudo foi fornecido pela ArcelorMittal Tubarão. Devido as dimensões e peso dos tarugos de ferro-gusa recebidos, foi realizada uma fusão e lingotamento prévio deste ferro-gusa, visando sua homogeneização e adequação ao tamanho necessário para os experimentos. O ferro-gusa lingotado foi então fracionado em pedaços menores, com composição química e massa adequados para sua utilização em cadinhos com capacidade para 1kg de material. A composição química deste material é fornecida na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química nominal do ferro-gusa

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Fe
(%)	4,41	0,30	0,22	0,06	0,052	94,94

A cal granulada utilizada neste trabalho foi obtida a partir do calcário calcítico fornecido pela ArcelorMittal Tubarão, que foi triturado com a utilização de um triturador manual até atingir a granulometria desejada e calcinado a 900°C por uma hora, a fim de obter CaO a partir do CaCO₃ com a liberação de CO₂. Sua granulometria foi analisada por peneiramento manual e a Tabela 3 mostra a porcentagem retida em cada uma das peneiras, bem como a massa retida em cada uma delas. Sendo que 90% das partículas encontraram-se acima de 1mm e abaixo de 3mm, é possível aproximar a faixa granulométrica da cal obtida da faixa entre 1 a 3mm.

A cal obtida comercialmente, da marca Sigma-Aldrich, foi analisada utilizando um aparelho Malvern Mastersizer 2000 e o resultado obtido é mostrado na Figura 1. O diâmetro médio onde se situam 90% das partículas analisadas, obtido foi de aproximadamente 42 µm.

2.1.2 Metodologia dos testes experimentais

Inicialmente o cadinho vazio foi pré-aquecido em uma mufla até 300°C. Ao chegar nessa temperatura, este foi carregado com aproximadamente 1kg de ferro-gusa e inserido no forno de resistência a 1400°C. O teste foi iniciado com a injeção do gás argônio a fim de manter a atmosfera interna do forno inerte, evitando a oxidação do metal. O ferro-gusa, nas condições supracitadas, leva aproximadamente 40 minutos para fundir totalmente. Após constatada a completa fusão, foi retirada uma amostra inicial do metal (utilizando-se um amostrador a vácuo) a fim de analisar a composição química inicial do mesmo. A Figura 1 mostra uma foto do forno utilizado nos testes.

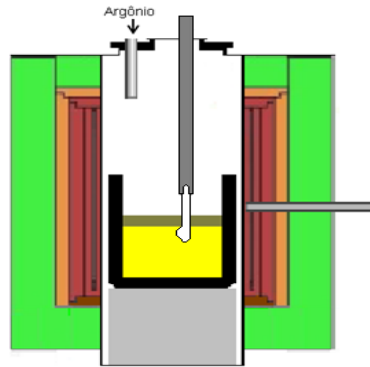


Figura 1. Forno de Resistência utilizado durante os testes.

Após a retirada da amostra inicial, foi iniciado o processo de adição da mistura desfosforante ao banho de ferro-gusa. A adição é realizada com o auxílio de um funil acoplado a um tubo de aço inoxidável e esse processo consiste primeiramente na adição de toda a massa de Fe_2O_3 e parte do CaO . Essa massa reagiu com o ferro-gusa por 1 minuto e 30 segundos, visando que este Fe_2O_3 se torne totalmente FeO e a escória se apresente totalmente líquida. Após esse tempo, a massa restante de CaO e dos outros reagentes (Al_2O_3 , MgO e SiO_2) foi adicionada e a mistura reagiu em estado estacionário por 30 segundos. Após esse processo de adição, a agitação foi iniciada. A agitação, feita em 450RPM foi realizada durante todo o experimento, exceto durante os períodos de amostragem.

Durante os experimentos, a agitação foi desligada e o metal foi amostrado cinco vezes, nos tempos 0, 3, 6, 9, 15 e 20 minutos, totalizando 7 amostragens por experimento. As amostragens foram realizadas com amostradores à vácuo de quartzo. Ao ser introduzido no interior do banho metálico a parte inferior destes amostradores se rompem e sugam o metal para o interior do amostrador.

Estes amostradores são inseridos em hastes longas de aço inoxidável, possibilitando uma amostragem segura e confiável.

2.1.3 Análise Química

Ao final dos 20 minutos de experimento, os testes foram finalizados e as amostras retiradas em todos os tempos foram enviadas para análise química no Laboratório de Ensaios e Análises em Materiais – LAMAT CETEF em Minas Gerais. O carbono e o enxofre foram analisados através do método de combustão direta infravermelho e os demais elementos foram analisados através do método de espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado (ICP).

Após o recebimento dos resultados das análises químicas, foi calculada a eficiência de cada processo, segundo a Equação (7).

$$\eta(\%) = \frac{[\%P]_{\text{inicial}} - [\%P]_{\text{final}}}{[\%P]_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (7)$$

Onde $[\%P]_{\text{inicial}}$ é a porcentagem inicial de fósforo no ferro-gusa e $[\%P]_{\text{final}}$ é a porcentagem final de fósforo do experimento.

2.1.4 Análise termodinâmica computacional

A análise termodinâmica computacional das misturas iniciais e das escórias finais utilizou o software *FactSage 7.2*, utilizando os bancos de dados FToxid e FTmisc. O sub-banco de dados utilizado foi o SlagA. A simulação consistiu na determinação das propriedades termodinâmicas destes experimentos em cada uma dessas etapas, na temperatura de

trabalho proposta (1400°C). Nessas simulações foram determinadas as fases formadas, fração de fase líquida e sólida, teor de fósforo de equilíbrio, a atividade do CaO e FeO na mistura inicial e na escória final e a viscosidade das escórias. Os resultados obtidos pela termodinâmica computacional permitiram avaliar a capacidade de remoção de fósforo das escórias do ponto de vista termodinâmico, de modo a melhorar a validade dos resultados experimentais.

2.1.5 Cálculo do Fator de Desfosforação (FDeP)

O fator de desfosforação é calculado através da atividade do CaO (a_{CaO}), atividade do FeO (a_{FeO}), fração molar de líquido ($N_{Líquido}$) e fração molar do sólido ($N_{Sólido}$). Essas propriedades termodinâmicas, obtidas segundo o item 2.1.4, são utilizadas nas Equações (5) e (6) propostas por Broseghini [3] e Broseghini *et. al.* [4].

$$FDeP = a_{CaO} + a_{FeO} + (N_{Líquido} - N_{Sólido}) \times 0,75 \quad (5)$$

$$FDeP = a_{CaO} + a_{FeO} + (N_{Líquido} - N_{Sólido}) \times 1,66 \quad (6)$$

2.1.6 Análise das imagens das misturas desfosforantes

Ao final dos experimentos, uma imagem da superfície do cadinho foi obtida utilizando-se uma câmera convencional, a uma altura de aproximadamente 1m de altura com zoom de 2x. A análise das imagens obtidas utilizou o *software Quantikov*. Esse *software* é capaz de estimar o tamanho e a área total ocupada pelas partículas da escória através da diferença de cor entre os pixels de imagens binárias geradas a partir das imagens obtidas originalmente com a câmera convencional. Esses resultados serão utilizados para avaliar a aglomeração das partículas e a distribuição da área ocupada pela escória nestes experimentos. Essa análise buscou avaliar, até certo ponto, o componente cinético que exerce influência no resultado final da eficiência das escórias de desfosforação.

2.2 Resultados e Discussão

2.2.1 Resultados experimentais para os testes experimentais com variação da %FeO (M1-M4)

Na Tabela 3, mostra-se o resultado da análise química do fósforo em todos os tempos de amostragem, de acordo com a metodologia exposta previamente, e a eficiência do processo.

Tabela 3 - Resultados da análise química do fósforo das amostras em todos os tempos propostos

Exp.	Elemento	Inicial (0)	3	6	9	15	20	η (%)
M1	P	0.06	0.034	0.029	0.024	0.021	0.020	67.40
M2	P	0.06	0.032	0.029	0.025	0.026	0.026	56.63
M3	P	0.06	0.032	0.029	0.027	0.026	0.026	54.10
M4	P	0.06	0.029	0.026	0.026	0.025	0.027	53.61

É notável que a mistura desfosforante M1, que apresentou em sua composição química 60,28% de FeO, apresentou a melhor eficiência de eliminação do fósforo, atingindo 67,40% de eficiência. As outras misturas desfosforantes estudadas atingiram menores eficiências, sendo M2 (56,63%), M3 (54,10%) e M4 (53,61%), respectivamente. A Figura 3 (A) mostram o comportamento do fósforo ao longo do tempo de experimento e Figura 3 (B) mostra este mesmo comportamento em termos de $\%P/\%P_0$.

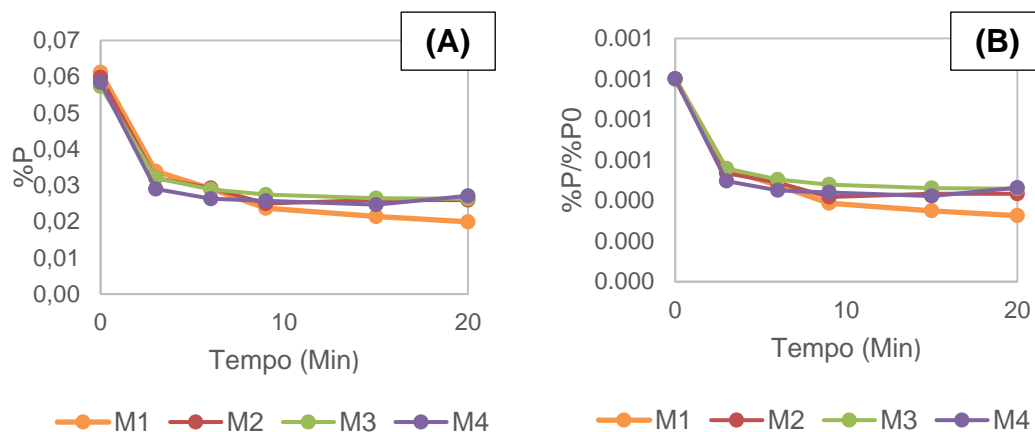


Figura 3. Comportamento do fósforo ao longo do tempo de experimento. Em (A) %P x Min em (B) %P/%P0 x Min

Essa melhor eficiência encontrada para a mistura M1, mostrada na Figura 3, pode ser explicada pelas melhores propriedades termodinâmicas e cinéticas que esta mistura possivelmente apresenta durante todo o tempo de processo, quando comparada com os experimentos M2, M3 e M4. É notável o comportamento assintótico das curvas de desfosforação, onde há uma diminuição acentuada da porcentagem de fósforo até aproximadamente 6min de experimento e uma diminuição lenta até 20min de experimento. As propriedades termodinâmicas das misturas foram mais bem avaliadas na análise termodinâmica computacional.

2.2.2 Análise termodinâmica computacional inicial para os testes experimentais com variação da %FeO (M1-M4)

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 do tratamento termodinâmico computacional inicial

Exp.	aCaO	aFeO	Sólidos Formados (%)		%Liq	%Sól	%P _{eq}	Viscosidade (Poise)	η(%)
			CaO	Fe					
M1	1,000	0,385	100,0%	0,00%	99,57	0,43	1,94E-4	0,228	67,40
M2	0,692	0,487	0,00%	0,00%	100,00	0,00	2,64E-4	0,202	56,63
M3	0,472	0,591	0,00%	0,00%	100,00	0,00	3,42E-4	0,175	54,10
M4	0,322	0,683	0,00%	0,00%	100,00	0,00	6,28E-4	0,152	53,61

Como esperado pela termodinâmica clássica, a medida em que se aumenta a %FeO na composição química das misturas, a atividade da cal (aCaO) diminui e a atividade do óxido de ferro aumenta (aFeO). Além disso, esse aumento reflete diretamente na formação de sólidos, visto com o aumento da porcentagem de FeO de 60,28% para 65% a escória passa a se apresentar totalmente líquida inicialmente, ao invés de apresentar a formação de CaO sólido. Esse comportamento persiste para os aumentos subsequentes no teor de FeO da composição química. Essa diminuição na atividade do CaO é uma das principais responsáveis pela diminuição na eficiência de desfosforação, visto que a dissolução e reatividade da cal são essenciais para a eliminação do fósforo do ferro-gusa. A partir das propriedades obtidas na Tabela 4 e da Equação (3) foram calculados os FDeP para cada uma das misturas. Esses valores foram plotados em uma curva são mostrados na Figura 4, relacionando o FDeP com a eficiência de desfosforação.

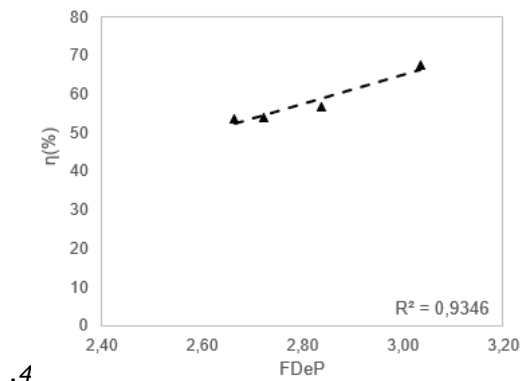


Figura 4. Gráfico obtido entre o FDeP e a eficiência de desfosforação para as misturas iniciais

O aumento do FDeP refletiu diretamente em um aumento da eficiência de desfosforação, indicando que há uma forte relação entre as propriedades termodinâmicas iniciais das misturas estudadas (aCaO, aFeO, Nlíquido e Nsólido) e a eficiência de desfosforação. Este resultado também corrobora que as melhores misturas desfosforantes serão aquelas que apresentarem como propriedades termodinâmicas a maior atividade do CaO, maior atividade do FeO e porcentagem de líquidos possíveis. Este resultado está conforme o publicado por Broseghini *et. al.* [4].

O coeficiente de determinação da Figura 3, $R^2 = 0,9346$, indica que o modelo proposto se ajusta adequadamente aos dados colhidos para as misturas iniciais e que, portanto, a Equação (3) pode ser utilizada para prever a eficiência dos experimentos de desfosforação, desde que sejam mantidas as condições operacionais.

2.2.4 Análise termodinâmica computacional final para os testes experimentais com variação da %FeO (M1-M4)

As análises termodinâmicas finais foram realizadas através da composição química das escórias finais, obtida por balanço de massa. As composições estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Composição química e massa das escórias finais do processo de desfosforação

Exp.	Composição (%)							Massa (g)
	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	
M1	20.19	58.36	15.52	0.98	0.28	2.56	2.11	44.85
M2	14.68	59.53	18.45	1.15	0.33	3.85	2.02	38.42
M3	12.20	56.89	21.19	1.29	0.37	5.97	2.09	34.06
M4	29.37	43.10	19.94	1.20	0.34	4.10	1.95	36.83

A composição química das escórias finais obtidas pelo balanço de massa se aproxima do estudado por Turkdogan [2]. O autor estudou escórias de aciaria à oxigênio e determinou que a soma dos componentes FeO + CaO + SiO₂ + MgO em uma escória típica deve se situar entre 88% e 92%. Na Tabela 9, todas escórias encontradas possuem uma relação próxima a esses valores.

Em seguida, a composição química encontrada foi simulada no software FactSage 7.2, a uma temperatura de 1400°C. Os resultados encontrados são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultado do tratamento termodinâmico computacional final para os experimentos

Mistura	aCaO	aFeO	Sólidos Formados (%)				%Líqu	%Sól	η (%)
			CaO	C2S*	C3S*	CSPX*			
M1	1.000	0.286	23,37%	0.00%	76,62%	0.00%	68.96	31.04	67,40
M2	1.000	0.247	7.07%	0.00%	92.92%	0.00%	58.65	41.35	56,63
M3	0.973	0.210	0.00%	37,22%	62,78%	0.00%	59.20	40.80	54,10
M4	0.180	0.650	0.00%	80,65%	0.00%	19,34%	77.22	22.78	53,61

*C2S: $2CaO.SiO_2$ / *C3S: $3CaO.SiO_2$ / *CSPX: $Ca_7P_2Si_2O_{16}$

Nota-se que à medida que o teor de FeO aumenta nas escórias, a atividade do CaO diminui e a atividade do FeO aumenta. Esse resultado, como mostrado, altera o padrão de formação de sólidos, diminuindo a formação de CaO e C2S e aumentando a formação de C3S e CSPX sólidos.

É possível afirmar que, conforme estudado por Broseghini *et. al.* [4] o aumento da quantidade e o tipo de sólidos formados, além da diminuição da atividade do CaO, promovem uma diminuição na eficiência de desfosforação, visto que ambas as situações diminuem a reatividade da escória com o banho de ferro-gusa.

A partir das propriedades obtidas na Tabela 10 e da Equação (2) foram calculados os FDeP para cada uma das escórias finais. Esses valores foram plotados em uma curva são mostrados na Figura 5, relacionando o FDeP com a eficiência de desfosforação.

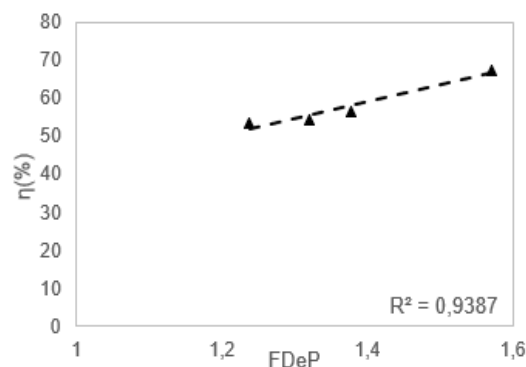


Figura 5. Gráfico obtido entre o FDeP e a eficiência de desfosforação para as escórias finais

Novamente, as escórias que apresentarem como propriedades termodinâmicas a atividade do CaO igual a unidade e a maior atividade do FeO e porcentagem de líquidos possíveis, apresentarão melhor eficiência de desfosforação. Essas conclusões estão de acordo com o encontrado em literatura.

O coeficiente de determinação da Figura 5, $R^2 = 0,9387$, indica que o modelo proposto se ajusta adequadamente aos dados colhidos para escórias finais e que a Equação (2) pode ser usada pra prever a eficiência de desfosforação a partir das propriedades termodinâmicas das escórias finais.

2.2.5 Análise de imagem das misturas desfosforantes para os testes experimentais com variação da %FeO (M1-M4)

A análise de imagens é essencial para complementar e buscar o entendimento de parte dos efeitos cinéticos que ocorrem durante os experimentos de desfosforação. As misturas M1 até M4 tiveram suas imagens superficiais analisadas no *software Quantikov*. As Figuras 6 (A), (B), (C) e (D) mostra as imagens originais cortadas no tamanho do diâmetro do cadinho.

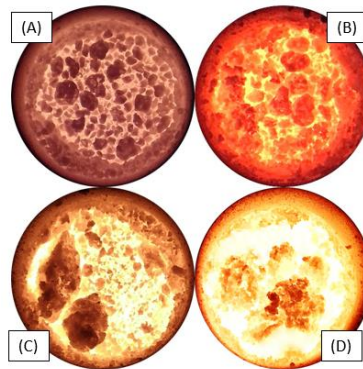


Figura 6. Imagens M1 (A), M2 (B), M3 (C) e M4 (D) originais, cortadas no diâmetro do cadinho.

Observa-se visualmente que existiu uma maior aglomeração das partículas e uma pior distribuição destas na área útil do cadinho, à medida que se aumenta a %FeO na composição química das misturas desfosforantes. Este resultado se contrapõe ao exposto Lopes [5], visto que este determina que o aumento da quantidade de óxidos de ferro na composição química das misturas desfosforantes acarreta uma diminuição na viscosidade da mistura e, conseqüentemente, na aglomeração das partículas. As Figuras 7 (A) (B) (C) e (D) mostram as imagens tratadas pelo *Quantikov* e a Tabela 12 mostra os resultados encontrados pela análise de imagens.

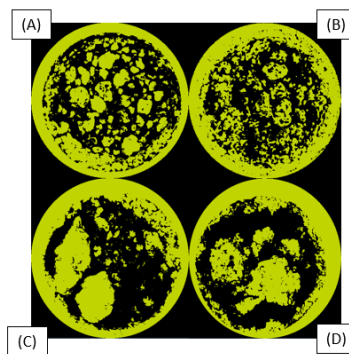


Figura 7. Imagens M1 (A), M2 (B), M3 (C) e M4 (D) tratadas pelo *software Quantikov*.

Tabela 12 – Resultados da análise de imagens dos experimentos estudados

Exp.	Área Total (mm ²)	Área Média (mm ²)	Diâmetro Médio (mm)	η (%)
M1	2174.1	5.75	2.70	67,40
M2	2252.0	7.31	3.05	56,63
M3	2199.1	8.45	3.27	54,10
M4	2094.7	8.51	3.29	53,61

É notável, através da análise da Tabela 8, que há relação direta de crescimento da eficiência de desfosforação quando se diminui a área média e o diâmetro médio das partículas. Este resultado indica que o aumento da %FeO na composição química das misturas desfosforante, acima de 60,28%, causa a maior aglomeração das partículas, diminuindo a frente de reação e a eficiência do processo. A maior aglomeração pode ser explicada pela maior formação de sólidos nas misturas com maior quantidade de FeO, que tendem a se aglomerar em partículas maiores. O efeito do aumento da área efetiva de reação é facilmente notado através da Equação (4), onde Wei e colaboradores [2] evidenciaram a influência da área na taxa de eliminação do fósforo do ferro-gusa.

$$-\frac{d[\%P]}{d(t)} = \frac{k' \rho A}{W} ([\%P] - [\%P]_{eq}) \quad (4)$$

É relevante notar que a diminuição do diâmetro da partícula acarreta partículas de menor volume e, conseqüentemente, menor massa. Essa constatação parte da suposição que há uma distribuição uniforme da densidade da escória ao longo destas. Essa menor massa por partícula é refletida numa maior massa líquida de escória no banho, o que aumenta a eficiência do processo de desfosforação.

Monaghan [6] determina que a melhor cinética de desfosforação será encontrada para as misturas que possuem cerca de 50% a 60% de Fe_2O_3 , visto que valores menores do que 40% limitam a disponibilidade de oxigênio da mistura, diminuindo a capacidade da mistura de remover o fósforo. Enquanto misturas que apresentam teores maiores que 60%, causam um efeito de diluição, reduzindo consideravelmente a atividade de cal presente na escória, também reduzindo a taxa de remoção do fósforo. O resultado obtido neste estudo está de acordo com o exposto, visto que as misturas com maiores eficiências (M1 e M2) apresentam teores de Fe_2O_3 entre 50% e 60%. As misturas que apresentaram teores maiores (M3 e M4) obtiveram eficiência menores no processo de desfosforação.

2.2.6 Resultados experimentais para os testes experimentais com variação da granulometria (M1A-M1)

Na Tabela 13, mostra-se o resultado da análise química do fósforo em todos os tempos de amostragem, de acordo com a metodologia exposta previamente, e a eficiência do processo.

Tabela 13 - Resultados da análise química do fósforo das amostras em todos os tempos propostos

Exp.	Elemento	Inicial (0)	3	6	9	15	20	$\eta(\%)$
M1A	P	0.060	0.052	0.051	0.046	0.044	0.041	27.36
M1	P	0.060	0.034	0.029	0.024	0.021	0.020	67.40

A Tabela 3 apresenta que a mistura M1, que utilizou a fonte de CaO grosseira (1 a 3mm) apresentou resultados mais eficientes do que a mistura M1A que utilizou a fonte de CaO fina ($d_{0,9} = 42 \mu\text{m}$). A eficiência atingiu 67,40% na mistura M1 e somente 27,36% na mistura M1A. Este resultado se deve, possivelmente, a maior aglomeração das partículas finas das misturas M1A, quando em contato com o banho metálico. A Figura 8 (A) mostram o comportamento do fósforo ao longo do tempo de experimento e Figura 8 (B) mostra este mesmo comportamento em termos de $\%P/\%P_0$.

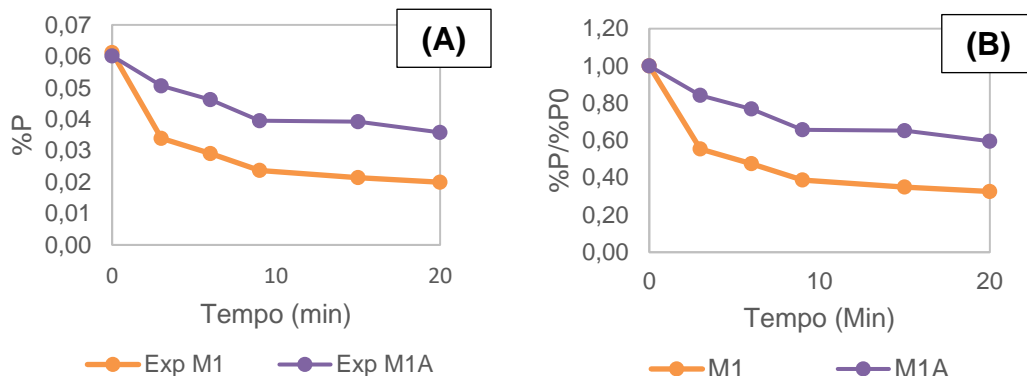


Figura 8. Comportamento do fósforo ao longo do tempo dos experimentos M1 e M1A. Em (A) $\%P \times \text{Min}$ em (B) $\%P/\%P_0 \times \text{Min}$

As Figuras 8 (A) e (B) mostram de forma clara a maior eficiência da mistura M1 que utilizou a fonte de CaO grosseira (1 a 3mm). A maior aglomeração das partículas, que possivelmente é a principal razão para a menor eficiência da mistura M1A, aumenta o diâmetro médio das partículas e diminui a área de contato de cada uma destas com o banho, diminuindo a frente de reação entre o ferro-gusa e a mistura, afetando

negativamente a cinética do processo e diminuindo a eficiência de desfosforação, como mostrado por Wei e colaboradores [2]. Essa aglomeração será melhor estudada utilizando-se os recursos de análise de imagens do *software Quantikov*. Neste caso, a análise termodinâmica computacional é dispensada, visto que por apresentarem a mesma composição química, as misturas irão apresentar as mesmas propriedades termodinâmicas.

2.2.7 Análise de imagem das misturas desfosforantes para os testes experimentais com variação da %FeO (M1A-M1)

A análise de imagens, buscou entender parte dos efeitos cinéticos que ocorrem durante os experimentos de desfosforação. As misturas M1 até M4 tiveram suas imagens superficiais analisadas no *software Quantikov*. As Figuras 9 (A) e (B) mostram as imagens originais cortadas no tamanho do diâmetro do cadinho.

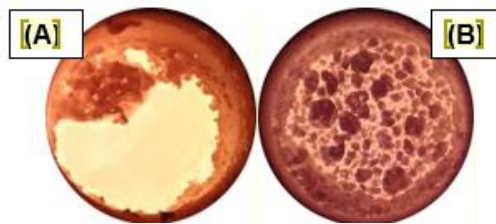


Figura 9. Imagens M1A (A) e M1 (B), originais, cortadas no diâmetro do cadinho.

Observou-se que existiu uma maior aglomeração das partículas na Figura 9 (A) e uma tendência da escória de se fixar nas paredes do cadinho enquanto na Figura 9 (B) observou-se pequenas aglomerações homogêneas dispostas por toda a área do cadinho.

A Figura 10 (A) e (B) mostra as imagens tratadas pelo *software Quantikov* e a Tabela 14 mostra os resultados obtidos.

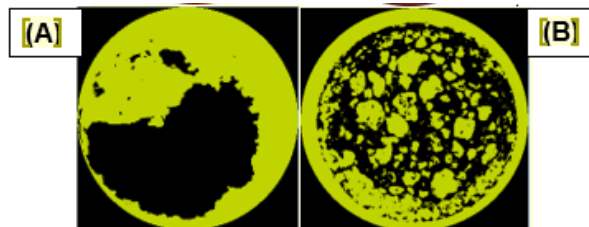


Figura 10. Imagens M1A (A) e M1 (B) tratadas pelo *software Quantikov*.

Tabela 14 - Resultados da análise química do fósforo das amostras em todos os tempos propostos

Exp.	Área Total (mm ²)	Área Média (mm ²)	Diâmetro Médio (mm)	η(%)
M1A	2174,1	326,4	20,38	27,36
M1	2284,8	5,75	2,70	67,40

É possível notar na Tabela 14 que a área total ocupada pela escória praticamente não foi alterada pela alteração da granulometria da escória, visto que é utilizada a mesma quantidade em massa e as mesmas condições operacionais em ambas as situações. Entretanto, há um aumento da área média (mm²) e do diâmetro médio (mm) do experimento M1 para o M1A. Esse aumento é refletido diretamente na diminuição da eficiência de desfosforação, como explicado anteriormente pela relação proposta por Wei [2], na forma da Equação (4).

3 CONCLUSÃO

Os resultados apontam mistura que a mistura padrão M1, que apresenta cerca de 60% de FeO, possui maior eficiência de desfosforação, visto que a medida em que se incrementa a %FeO na composição química das misturas, há uma diminuição

considerável na atividade da cal (aCaO), tornando o processo menos eficiente. Este resultado está de acordo com o observado em literatura e, especialmente, corrobora o publicado por Broseghini *et. al.* [4] que determina que as melhores misturas desfosforantes serão aquelas que apresentarem maior atividade do CaO e do FeO, e maior quantidade possível de líquidos.

Além disso, foi possível confirmar que as Equações (2) e (3), para o cálculo do Fator de Desfosforação (FDeP), podem ser utilizadas na previsão da eficiência das misturas desfosforantes, visto que a eficiência e o FDeP apresentaram alto grau de correlação. É importante salientar que devem ser mantidas as condições operacionais do experimento, como temperatura e agitação.

Também foi possível determinar que a aplicação da Equação (3) para uma escória intermediária se mostrou válida, apresentando alto coeficiente de determinação entre o FDeP e a eficiência de desfosforação. As propriedades da escória seguem o mesmo comportamento inferidos para as misturas iniciais.

A análise de imagens evidenciou que o aumento da %FeO na composição química acarreta a maior formação de sólidos e, conseqüentemente, maior aglomeração das partículas (maior área média e maior diâmetro médio). Essa maior aglomeração é evidenciada na diminuição da área disponível para a reação, segundo a Equação (4), e na diminuição da eficiência de desfosforação.

Finalmente, foi possível determinar que a granulometria da CaO adicionada ao processo de desfosforação exerce influência no fator cinético que rege a eficiência do processo, visto que o aumento da granulometria gerou a diminuição da área média e do diâmetro médio, aumentando a eficiência de desfosforação.

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de mestrado e ao PROPEMM pelo fornecimento técnico e laboratorial.

REFERÊNCIAS

- 1 TURKDOGAN, E. T. Fundamentals of steelmaking. London: The Institute of Materials, 1996. 345p.
- 2 WEI, P. et al. Kinetics of phosphorus transfer between iron oxide containing slag and molten iron of high carbon concentration under Ar-O₂ atmosphere. ISIJ International, v. 33, p. 479-487, 1993.
- 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 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
- 5 LOPES, J. M. G. Estudo comparativo entre os efeitos da adição de Fluorita e sodalita nefelínica nas propriedades da escória do refino primário dos aços. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- 6 MONAGHAN, B. J.; POMFRET, R. J.; COLEY, K. S. The kinetics of dephosphorization of carbon-saturated iron using an oxidizing slag. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 29 B, p. 111-118, 1998.