



UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE MÁRMORE E LAMA FINA DE ACIARIA COMO DESFOSFORANTE DE FERRO-GUSA¹

*Elsomar Biancardi Guimarães de Oliveira*²

*Felipe Faé Stocco*³

*Estéfano Aparecido Vieira*⁴

*José Roberto de Oliveira*⁵

Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar a viabilidade técnica da utilização de uma mistura desfosforante a partir de resíduo de mármore gerado no seu corte e lama fina de aciaria LD. A quantidade de cada material foi calculada a partir de suas análises químicas, via reação de desfosforação. Para a caracterização dos resíduos de mármore e da lama fina de aciaria LD foram realizadas análises químicas e granulométricas. Após a preparação das misturas, os testes de desfosforação foram realizados em um banho de ferro-gusa com uma mistura utilizando resíduo de mármore e outra utilizando cal. Os resultados foram comparados com vista à análise da eficiência para se verificar a possibilidade da utilização destes resíduos como desfosforantes, na etapa de pré-tratamento de ferro-gusa.

Palavras-chave: Resíduo de mármore; Lama fina de aciaria; Desfosforação; Pré-tratamento de gusa.

UTILIZATION OF MARBLE WASTE AND FINE STEEL SLUDGE IN THE DEPHOSPHORIZATION OF HOT METAL

Abstract

The objective of this work is to study the technical viability of using a dephosphorizers mixture from marble waste generated in the cut and fine steel sludge LD. The amount of each material was calculated from its chemical analysis, by reaction of dephosphorization. In characterizing the residue of marble and of the fine steel sludge LD were performed chemical analysis and particle size. After the preparation of the mixtures, the dephosphorization tests were accomplished in a hot metal bath with a mixture using marble waste and the other using lime. The results were compared for analysis of efficiency to verify the possibility of utilization these wastes as dephosphorizers, in the hot metal pretreatment stage.

Key words: Marble waste; LD fine mud; Dephosphorization; Hot metal pretreatment.

¹ *Contribuição técnica ao 41º Seminário de Aciaria – Internacional, 23 a 26 de maio de 2010, Resende, RJ, Brasil.*

² *Engenheiro Metalurgista. Aluno do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do IFES, Vitória, ES- eoliveira@ifes.edu.br*

³ *Estudante de graduação do curso de Engenharia Metalúrgica - IFES*

⁴ *Professor Doutor e Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - IFES*

⁵ *Professor Doutor e Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais – IFES-jroberto@ifes.edu.br*



1 INTRODUÇÃO

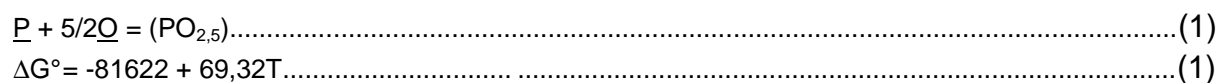
O processo de desfosforação do ferro-gusa durante a fabricação do aço no Brasil é realizada juntamente com a dessiliciação e a descarburização. Todas estas etapas são efetuadas numa só operação, na maioria dos casos, no convertedor LD. Algumas usinas japonesas já incorporaram as etapas para a redução do silício e do fósforo como operações de refino prévio do ferro-gusa, tendo resultado em um aumento substancial na produtividade.⁽¹⁾

Para a desfosforação do ferro-gusa líquido realizada no pré-tratamento de gusa como no convertedor LD, podem ser utilizados como desfosforantes: uma fonte de oxigênio, que para o presente trabalho é fornecida pela lama fina de aciaria LD; e outra fonte de cal (CaO), que é fornecida pelo resíduo de mármore substituindo a cal utilizada convencionalmente, além de outros compostos usados para melhorar a eficiência da desfosforação. A realização da desfosforação no pré-tratamento de gusa gera menos escória.⁽²⁻³⁾

Este trabalho, portanto, objetiva estudar a possibilidade da utilização de resíduo de mármore, que possui dentre outros compostos o CaO, na forma de carbonato de cálcio (CaCO₃) com o resíduo siderúrgico lama fina de aciaria LD, que contém o elemento oxigênio (O) presente no óxido de ferro (FeO).

1.1. Desfosforação na Etapa de Pré-Tratamento de Ferro-Gusa

A reação de desfosforação do ferro-gusa ou do aço ocorre na interface metal-escória pode ser expressa como segue:^(4,5)



Para a reação (1) no equilíbrio e a 1.450°C (temperatura (T) média inicial usual de desfosforação do ferro-gusa) o valor da constante de equilíbrio, k, pode ser expressa pela equação (2) como segue:

$$\ln k = -\Delta G^\circ/RT \dots\dots\dots(2)$$

onde o valor de k equivale a aproximadamente $1,59 \times 10^{-05}$, o que fornece um valor de $a_{\text{PO}_{2,5}}$ (atividade de equilíbrio do PO_{2,5} na escória) próximo de $5,03 \times 10^{-14}$. Este valor de atividade de equilíbrio do PO_{2,5} na reação (1) é muito pequeno, o que faz com que a reação não tenha condições termodinâmicas de ocorrer, ou ocorra para valores insignificantes do PO_{2,5} formado.

Por isto é necessário que se tenha uma escória com altos teores de CaO para abaixar a atividade do PO_{2,5} formado para valores abaixo do equilíbrio, permitindo que a desfosforação ocorra para valores mais altos de PO_{2,5} formado. Quando mais baixa a atividade do PO_{2,5} na escória, maiores teores de fósforo podem ser removidos do metal.

Sobandi et al.⁽⁶⁾ apresentam a seguinte equação (3) para o cálculo do coeficiente de atividade do PO_{2,5}, $\gamma_{\text{PO}_{2,5}}$:

$$\log \gamma_{\text{PO}_{2,5}} = -2,59\{(\% \text{CaO}) + 0,33(\% \text{MnO}) + 0,55(\% \text{MgO}) - 0,90(\% \text{Fe}_t\text{O}) - 0,77(\% \text{PO}_{2,5})\} / (\% \text{SiO}_2) + 1400 / T - 5,75 \dots\dots\dots(3)$$



De acordo com a equação (3), quanto maior a porcentagem de CaO na escória, menor será o coeficiente de atividade do $PO_{2,5}$, favorecendo a reação (1).

Vários autores descreveram o mecanismo de desfosforação,^(7,8) afirmando que: primeiro ocorre a formação do $PO_{2,5}$ e, em seguida, a sua transferência e fixação na fase $2CaO \cdot SiO_2$ da escória, formando o composto $3CaO \cdot P_2O_5$.

Melhores condições termodinâmicas para que a desfosforação ocorra são encontradas quando esta etapa é realizada no pré-tratamento de ferro-gusa, que são:⁽²⁾

- baixas temperaturas do gusa (1.300°C a 1.400°C); e
- altos teores de carbono (C) em torno de 4,2% no ferro-gusa, o que aumenta a atividade do fósforo⁽⁹⁾. Segundo os autores, para teores de carbono abaixo de 2%, a influência do carbono na atividade do fósforo não é tão acentuada.

Segundo Hino et al.,⁽¹⁰⁾ em termos de termodinâmica, a reação de desfosforação se torna mais eficiente à medida que a temperatura do metal quente diminui. Narita et al.⁽¹¹⁾ verificaram também que a influência da temperatura na desfosforação é grande, beneficiando o processo sempre que temperaturas mais baixas são utilizadas;

Em função destes fatores, a desfosforação quando realizada na etapa de pré-tratamento de gusa, têm uma maior eficiência termodinâmica e permite a obtenção de menores teores de fósforo (P) no gusa líquido. Por estes motivos, várias empresas japonesas (entre elas a Nippon Steel, NKK Corporation, JFE Steel Corporation, Sumitomo Metal) realizam não somente a desfosforação, mas como também a dessiliciação, além da dessulfuração na etapa de pré-tratamento de gusa⁽²⁾. Segundo os autores, ocorre a redução de 25% na geração de escória (aproximadamente 80 kg/tonelada de aço), com relação aos processos onde há somente a etapa de dessulfuração no pré-tratamento de gusa.

Segundo Koros,⁽¹²⁾ a diminuição do teor de Si no banho é feito para se ter condições termodinâmicas para a desfosforação, ocorrendo para teores de silício no banho abaixo de 0,15%.

Em algumas plantas, primeiramente a etapa de dessiliciação é realizada de forma que a desfosforação possa ocorrer com um pequeno volume de escória básica, esta proveniente da etapa de descarburização.

Mukawa et al.⁽¹³⁾ estudaram a desfosforação com equipamentos de escala laboratorial e industrial. A Figura 1 mostra um exemplo de dados obtidos em escala experimental com 0,5 kg de ferro gusa:

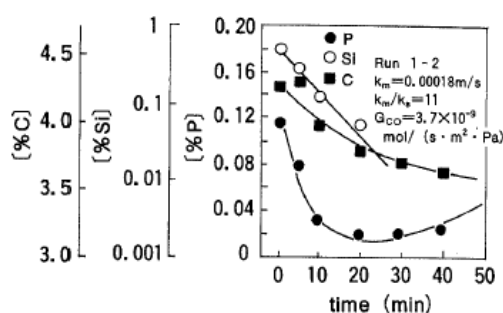


Figura 1. Comportamento dos elementos no metal quente. As linhas sólidas indicam os resultados calculados pelos autores.⁽¹³⁾



Quando o teor de silício inicial era tão alto quanto 0,3% em massa, o teor de fósforo mínimo é atingido em 1200 segundos (20 minutos) e, depois disso, ocorre à reação (2) de refosforação, como segue abaixo:



A Tabela 1 mostra a composição e peso dos fluxos utilizados no experimento, segundo os autores:

Tabela 1. Composição e peso dos fluxos utilizados para o experimento de Mukawa et al.⁽¹³⁾

Escala (kg)	[Si] destinado	Composição do Fluxo (% em massa)				Peso Total (kg)	Basicidade destinada	Nº do experimento
		CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaF ₂			
0,5	0,0	27,0	13,5	48,5	11,0	0,0438	1,93	1
	0,3	20,5	3,2	72,2	4,1	0,0487	1,76	2

Esses fluxos para os experimentos 1 e 2 são uma mistura em pó, de grau reagente, preparadas mecanicamente. A quantidade de CaO foi determinada a partir da relação (%CaO)/(%SiO₂) basicidade da escória para atingir valores entre 1,7 e 2.

A empresa Siderúrgica Ibirapu, localizada no município de João Neiva – ES utiliza uma mistura desfosforante com calcário e finos de minério de ferro, reduzindo o teor de fósforo, no tratamento do ferro-gusa, de 0,06 para 0,02%.

1.2. Resíduo de Mármore

Mármore são rochas cristalinas carbonatadas, subdivididas em dois tipos; calcíticas (formadas por CaCO₃) e dolomíticas (constituídas por CaCO₃ e MgCO₃), que se diferem da dolomita comum por possuírem estrutura cristalina, quando a última é amorfa^(14,15). Possuem uma ampla faixa de composição química (55% de CaO, 0,62% de MgO, 0,36% de SiO₂, 0,28% de Al₂O₃, 0,04% de Fe₂O₃, 0,07% de K₂O, 0,06% de SO₃ e 43,53% de CO₃, por exemplo) que varia de acordo com a região de ocorrência e até mesmo do lugar em uma mesma jazida.

O resíduo de mármore estudado no presente trabalho foi gerado durante o corte dos blocos de mármore, numa etapa chamada de desdobramento. Este corte é feito principalmente com fio diamantado, e o resíduo têm praticamente a mesma composição do bloco de mármore. Por ser um processo de corte, a granulometria do resíduo é muito pequena.

1.3 Lama Fina de Aciaria LD

Como resultados da lavagem dos gases, a partir da implantação dos sistemas de despoeiramento nas aciarias, são obtidos pós ou lamas (provenientes de sistemas de despoeiramento a seco ou a úmido, respectivamente), que possuem elevado teor de ferro.

Das et al.⁽¹⁶⁾ estudaram a caracterização da lama fina de aciaria. Segundo os autores, a amostra contém cerca de 61–64,1% de Fe e 9–10% de CaO. Devido ao alto teor de ferro, na forma de óxido de ferro (FeO), e uma quantidade apreciável do teor de CaO, a lama fina de aciaria LD é uma boa matéria prima a ser utilizada como desfosforante de ferro-gusa.

Nascimento et al.⁽¹⁷⁾ estudaram lamas provenientes do processo de fabricação do aço em conversores a oxigênio, a saber, a lama do sistema OG na



fração fina e fração grossa. As duas fases presentes nas lamas estudadas, segundo os autores são: FeO e Fe.

1.4 Cal

A cal é o material mais empregado na realização de refino do aço, pois ela neutraliza os óxidos ácidos, dentre eles o $PO_{2,5}$, formados pela oxidação de elementos residuais na carga metálica, que afetariam os refratários básicos do forno, mantendo o índice de basicidade necessária para realização de uma boa desfosforação.

Porém, é indispensável uma boa dissolução da cal para manter a composição da escória básica o maior tempo possível. A dissolução pode variar em função da qualidade da cal e das situações operacionais do forno⁽¹⁸⁾.

O calcário que deu origem a cal, deve apresentar um alto teor de carbonato e uniforme enquanto os teores de sílica e enxofre deverão ser os menores possíveis, para diminuir o volume de escória gerada, além de um baixo teor de impurezas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a elaboração deste trabalho foram desenvolvidas as seguintes etapas:

- aquisição de materiais;
- caracterização dos materiais;
- preparação das misturas; e
- realização dos experimentos.

2.1. Aquisição de Material

Foram usados os seguintes materiais:

- cadinhos de grafite argila: adquiridos na empresa Morganite Brasil Ltda;
- resíduo de mármore: proveniente da empresa Mineração Capixaba;
- lama fina de aciaria LD: coletado em uma usina integrada;
- cal: fornecida pela ArcelorMittal Cariacica, com sua caracterização química feita na própria empresa e os dados apenas informados; e
- ferro-gusa: fornecido pela ArcelorMittal Tubarão, com sua caracterização química feita na própria empresa e os dados apenas informados.

2.2 Caracterização dos Materiais

Para a caracterização dos materiais utilizados neste trabalho foram feitas análises granulométrica e química.

O ensaio da determinação da composição granulométrica do resíduo de mármore, da cal e da lama fina de aciaria LD seguiu as mesmas etapas. Inicialmente os materiais foram secos em uma estufa e quartiados. Em seguida, foram separados 1 kg de cada material, que foram encaminhados a um peneirador para a realização das análises. O tempo de permanência dos materiais no peneirador foi de aproximadamente 20 minutos e as seqüências de peneiras utilizadas para a separação granulométrica foram as seguintes: 1,2 mm; 0,6 mm; 0,3 mm; 0,15 mm e 0,075 mm.

A análise química do resíduo de mármore foi realizada no laboratório de análise química do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES) pelo método de via



úmida. A análise química da lama fina de aciaria LD foi realizada pelo laboratório de Análise Química do IFES e pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

2.3 Preparação das Misturas

Na realização dos experimentos não foi possível a utilização de porções de gusa com a mesma massa. Efetuados os cálculos necessários, chegou-se às quantidades necessárias de cada material constituinte das misturas, conforme apresentado na Tabela 2.

Foram realizados quatro experimentos: dois com o Resíduo de Mármore (RM) e Lama Fina de Aciaria LD (LFA), nas quantidades estequiométricas e 20% em excesso; e dois com a Cal e Lama Fina de Aciaria LD, também nas quantidades estequiométricas e 20% em excesso. Os cálculos das misturas desfosforantes foram realizados, via equação de desfosforação (1), com base nos teores de fósforo contido nas amostras de ferro-gusa a serem desfosforadas. Após a homogeneização de cada mistura desfosforante, todos os materiais utilizados neste trabalho foram adicionados na forma de pó.

Tabela 2. Relações mássicas utilizadas (valores em gramas)

Amostras	Peso (g)	Misturas	Quantidades	Peso dos Reagentes Desfosforantes (g)			Peso Total (g)
				RM	Cal	LFA	
1	648	Cal+LFA	Estequiométrica	-	15,87	16,87	32,74
2	679	Cal+LFA	Excesso de 20%	-	19,95	21,21	41,16
3	517	RM+LFA	Estequiométrica	32,74	-	13,46	46,20
4	540	RM+LFA	Excesso de 20%	41,04	-	16,87	57,91

É importante deixar claro que mesmo através de diferentes misturas, a quantidade de CaO foi sempre proporcional à massa do gusa.

2.4 Realização dos Experimentos

Para cada experimento utilizou-se um cadinho. Cada amostra de ferro-gusa foi aquecida até a temperatura de 1450°C, já no cadinho dentro do forno. Atingida essa temperatura, foi iniciada a injeção de argônio com o objetivo de tornar o ambiente inerte, evitando qualquer oxidação, o que comprometeria a desfosforação.

Verificada a completa fusão do gusa, foram adicionadas as misturas desfosforantes em cada amostra de ferro-gusa líquido. Amostras após 10, 20 e 30 minutos foram retiradas efetuada a adição. Ao fim da operação, as amostras foram conduzidas ao laboratório para a realização das análises químicas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análises Químicas

A análise química do resíduo de mármore é apresentada nas Tabelas 3 e 4. Nota-se que os dois principais componentes presentes no mármore e,



consequentemente, no resíduo proveniente de seu corte são: o CaO, na forma de CaCO₃; e o MgO, na forma de MgCO₃.

Tabela 3. Análise química do resíduo da Mineração Capixaba.

Resíduo de Mármore	
Compostos	% em Massa
CaCO ₃	60,30
MgCO ₃	37,20
SiO ₂	2,50
Perda ao Fogo	45,90

Tabela 4. Composição química do resíduo após ser calcinado.

Resíduo de Mármore	
Óxidos	% em Massa
CaO	62,47
MgO	32,90
SiO ₂	4,63

Através da análise das Tabelas 3 e 4, verifica-se que o resíduo de mármore apresenta CaO e óxido de magnésio (MgO) na forma de carbonatos, que ao serem adicionados ao ferro-gusa líquido serão calcinados. Após este processo, a distribuição dos elementos constituintes do resíduo de mármore é de 33,77% de CaO; 17,79% de MgO; 2,5% de SiO₂, além de 45,90% ser correspondente a perda ao fogo ou a massa de CO₂ perdida pelos carbonatos na calcinação. Nos cálculos das misturas desfosforantes foram usados esses valores. Considerando apenas a massa de resíduo que chega ao banho, ou seja, apenas 54,1% da massa total, a composição do resíduo terá a composição apresentada na Tabela 4.

As Tabelas 5, 6 e 7 mostram as análises químicas da Lama Fina de Aciaria LD, da Cal e do Ferro-Gusa, respectivamente.

Tabela 5. Faixa da composição química da Lama fina de Aciaria LD

Lama	Composição dos Constituintes (% em massa)												
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	N ₂ O
Fina	1,62	0,23	1,98	0,16	0,12	0,03	0,11	6,84	0,03	0,03	1,20	86,80	0,19

Tabela 6. Faixa de composição química da cal

Composição química dos óxidos (% em massa)			
CaO	SiO ₂	MgO	R ₂ O ₃
84,64	1,33	11,33	2,70

*R₂O₃: Reunião de Óxidos.

Tabela 7. Faixa de Composição do ferro-gusa utilizado

Composição dos Elementos (% em massa)							Total (%)
Fe	S	C	Si	P	Mn		
94,94	0,03	4,2	0,35	0,1	0,4		100

De acordo com a tabela 5, a maior parte da lama fina de aciaria LD é formada por FeO, o que torna este material uma excelente fonte de oxigênio para o processo de desfosforação.

3.2 Análises Granulométricas

A Tabela 8 mostra a classificação granulométrica do resíduo de mármore:



Tabela 8. Análise granulométrica do resíduo de mármore.

Peneiras (mm)	Peso (gramas)	Porcentagem (%)
> 1	126,84	7,8
1 – 0,5	255,6	15,73
0,5 – 0,25	204,7	12,6
0,25 – 0,125	790,65	48,6
< 0,125	248,31	15,27

A Tabela 9 mostra a análise granulométrica da lama fina de aciaria LD:

Tabela 9. Análise granulométrica da lama fina de aciaria LD

Peneiras (mm)	Massa Agregados	% Retida Simples	% Retida Acumulada
≥ 1,20	49,7	5,0%	5,0%
0,60	178,4	17,8%	22,8%
0,30	153,9	15,4%	38,2%
0,15	165,0	16,5%	54,7%
0,075	128,7	12,9%	67,6%
≤ 0,075	324,3	32,4%	100,0%
Soma	1000,0	100,0%	

A Tabela 10 mostra a análise granulométrica da Cal:

Tabela 10. Análise granulométrica cal

Peneiras (mm)	Massa Agregados	% Retida Simples	% Retida Acumulada
≥ 1,20	12,4	1,2%	1,2%
0,60	1,8	0,2%	1,4%
0,30	5,3	0,6%	2,0%
0,15	46,0	4,6%	6,6%
0,075	161,6	16,1%	22,7%
≤ 0,075	773,1	77,3%	100,0%
Soma	1000,0	100,0%	

A maior parte da granulometria do resíduo de mármore está compreendida na faixa entre 0,25 mm e 0,125 mm e da cal está compreendida na faixa entre 0,15 mm e 0,075 mm. Isto indica que estes materiais terão alta reatividade tanto para participar de reações, quando para formar escória.

3.3 Resultados dos Experimentos

Após realização dos experimentos com as misturas desfosforantes, Cal mais Lama Fina de Aciaria LD (Cal+LFA) e Resíduo de Mármore mais Lama Fina de Aciaria LD (RM+LFA), e da análise química dos elementos P e C das amostras, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 11.



Tabela 11. Resultado dos experimentos com o Resíduo e a Cal

Misturas	T(K)	Mist. De-P	Quantid. (g)	Tempo (min.)				C(%)	Resíduo (g)
				0	10	20	30		
1	1623	Cal + LFA	Esteq.	0,1%P	0,0547%P	0,0565%P	0,0559%P	4,2	32,74
2			Excesso 20%	0,08%P	0,0533%P	0,0563%P	0,0565%P	4,2	41,16
3		RM + LFA	Esteq.)	0,1%P	0,0875%P	0,0824%P	0,0834%P	4,2	46,20
4			Excesso 20%	0,08%P	0,0848%P	0,0848%P	0,0822%P	4,2	57,91

Com os dados desta tabela, foi elaborada a Figura 2, que apresenta o comportamento do teor de fósforo com o tempo:

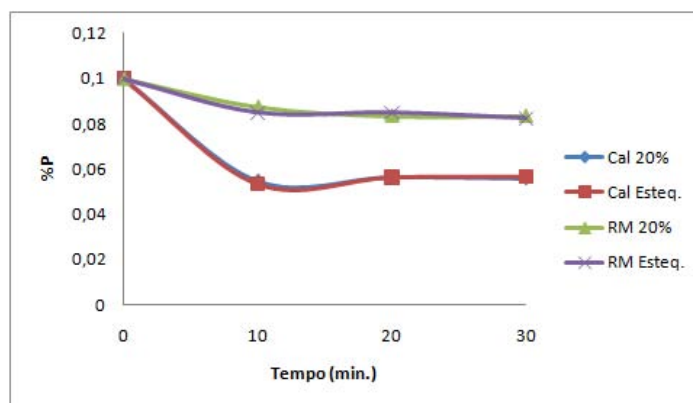


Figura 2. Evolução do teor de fósforo do ferro-gusa em relação ao tempo de tratamento.

De acordo com a Tabela 11 e com a Figura 2, a mistura de Cal+LFA apresentou menores teores de fósforo com relação ao RM+LFA, não havendo praticamente diferença entre os resultados obtidos com a quantidade estequiométrica e com a utilização de excesso.

Estes resultados estão de acordo com Sobandi et al.⁽⁶⁾ Segundo os autores, o coeficiente de atividade do $PO_{2,5}$, $\gamma_{PO_{2,5}}$, pode ser expresso conforme a equação (3):

$$\log \gamma_{PO_{2,5}} = -2,59\{(\%CaO) + 0,33(\%MnO) + 0,55(\%MgO) - 0,90(\%FeO) - 0,77(\%PO_{2,5})\} / (\%SiO_2) + 1400 / T - 5,75 \dots \dots \dots (3)$$

De acordo com a equação (3), os teores mais alto de CaO e mais baixos de SiO_2 diminuem o coeficiente de atividade do $PO_{2,5}$, favorecendo a desfosforação. Valores mais altos de CaO e mais baixos de SiO_2 são encontrados nas misturas desfosforantes feitas com cal em comparação com as misturas feitas com o resíduo, como será mostrado a seguir.

Nas Tabelas 12 e 13 é mostrada a composição química das misturas estequiométricas adicionadas 1 e 3, respectivamente, onde dessa forma pode-se calcular o $\log \gamma_{PO_{2,5}}$, segundo a equação (3), da mistura no início do processo de desfosforação do ferro-gusa líquido.

Tabela 12. Composição do fluxo da mistura 1 (RM+LFA).

Composição do fluxo (% em massa)					
CaO	MnO	MgO	Fe _t O	P ₂ O ₅	SiO ₂
38,41	0,51	20,04	37,48	0,06	3,5

Tabela 13. Composição do fluxo da mistura 3 (Cal+LFA).

Composição do fluxo (% em massa)					
CaO	MnO	MgO	Fe _t O	P ₂ O ₅	SiO ₂
45,85	0,61	6,32	44,72	0,09	1,65



A partir dos fluxos utilizados nas misturas desfosforantes 1 e 3, os coeficientes de atividade do $PO_{2,5}$ ($\gamma_{PO_{2,5}}$) são obtidos para cada mistura acima adicionada. A Tabela 14 mostra os valores de $\gamma_{PO_{2,5}}$ encontrados. A tabela 15 mostra os valores da atividade do $PO_{2,5}$, $a_{PO_{2,5}}$, para ambas as misturas. Sendo $a_{PO_{2,5}} = N_{PO_{2,5}} \times \gamma_{PO_{2,5}}$, onde o $N_{PO_{2,5}}$ representa a fração molar do óxido $PO_{2,5}$ na escória, e sempre menor que 1.

Tabela 14. Cálculo de ($\gamma_{PO_{2,5}}$).

Misturas	$\gamma_{PO_{2,5}}$
RM+LFA	2,1731E-17
Cal+LFA	3,5583E-20

Tabela 15. Cálculo de ($a_{PO_{2,5}}$).

Misturas	$a_{PO_{2,5}}$
RM+LFA	2,8249E-21
Cal+LFA	7,1165E-24

A atividade do $PO_{2,5}$ para as duas misturas é sempre menor que o valor da atividade de equilíbrio ($5,03 \times 10^{-14}$). Estes valores fazem com que a reação de desfosforação (1) tenha condições termodinâmicas de ocorrer.

Os resultados fornecidos pela Tabela 15 mostram que atividade do $PO_{2,5}$, na escória, para a mistura com Cal+LFA é menor comparado a mistura RM+LFA, o que faz com que a mistura desfosforante a base de cal seja mais eficiente que a feita com resíduo. Isto ocorre principalmente devido a uma maior porcentagem de CaO nestas misturas. Além disto, este menor teor de CaO, provavelmente, faz com que a atividade do CaO seja menor na escória formada pela mistura contendo resíduo de mármore, o que também prejudica a desfosforação.

Dessa forma, tem-se um maior percentual de desfosforação na utilização da Cal comparado com o Resíduo de Mármore. O resumo desse percentual de desfosforação é mostrado na Figura 3:

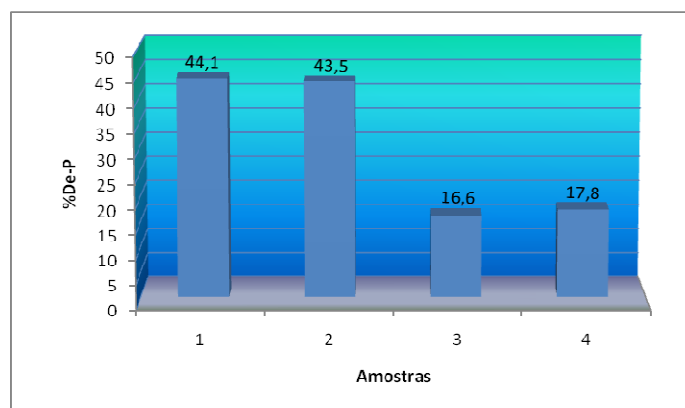


Figura 3. Evolução do teor de fósforo em relação ao tempo de tratamento.

Porém, a utilização do resíduo como desfosforante pode ter um melhor rendimento, se utilizarmos CaF_2 , Na_2O na mistura desfosforante.

Vários autores^(19,20) estudaram a influência destes composto nas misturas desfosforantes e afirmam que a adição destes favorecem a desfosforação, á medida que aumentam a atividade da Cal e diminuem a atividade do $PO_{2,5}$ formado. Porém, é preciso saturar a escória em MgO para diminuir o desgaste de refratário provocado por estas adições. Este procedimento pode ser, então, a grande vantagem da utilização do resíduo de mármore como desfosforante, pois esta saturação pode ser atingida com o próprio MgO do resíduo.



Outro procedimento que poderá melhorar o rendimento na desfosforação para ambas misturas é a agitação do banho, uma vez que os experimentos foram feitos em um banho estático.

4 CONCLUSÃO

Par a as condições do presente trabalho pode-se concluir que:

- com a utilização da mistura desfosforante de cal e lama fina de aciaria LD, o teor de fósforo baixou de 0,1 para 0,0559%; com um rendimento de 44,1%;
- com a utilização da mistura desfosforante de resíduo de mármore e lama fina de aciaria, o teor de fósforo baixou de 0,1 para 0,0822%; com um rendimento de 17,8%;
- não houve diferença significativa entre os resultados obtidos com a quantidade estequiométrica e com a utilização de excesso;
- a adição de CaF_2 e Na_2O na mistura desfosforante pode aumentar o rendimento do resíduo, pois aumentam a atividade da Cal e diminuem a atividade do $\text{PO}_{2,5}$ formado;
- a saturação escória em MgO pode ser atingida com o próprio MgO do resíduo; e
- agitação do banho poderá melhorar o rendimento na desfosforação para ambas as misturas.

5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Adição de Fluorita (CaF_2) e Na_2O nas misturas desfosforantes com a promoção de agitação do sistema.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pela bolsa de mestrado e por incentivar e fomentar o desenvolvimento científico e tecnológico nacional; a ARCELORMITTAL Cariacica pela doação de Cal e a ARCELORMITTAL Tubarão pelo ferro-gusa.

REFERÊNCIAS

- 1 NOMIYAMA, H. et al. Study of optimum silicon content between iron making and steel making process on the hot metal pretreatment. **ISIJ International**, v. 46, no. 53, p. 1738-1745, 1993.
- 2 KITAMURA, S.Y.; YONEZAWA, K.; SASAKI, N. Improvement of Reaction Efficiency in Hot Metal Dephosphorisation. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 29, no. 2, p. 121-124, 2002.
- 3 LI, G.; HUMANO, T.; TSUKIHASHI, F. The Effect of Na_2O and Al_2O_3 on dephosphorization of Molten Steel by Basicity MgO Saturated CaO-FeOx-SiO_2 Slag. **ISIJ International**, v. 45, no. 1, p. 12-18, 2005.
- 4 The making and treating of steel. Pag. 388-391. United States Steel, 1957.
- 5 A. TAGAYA, F., TSUKIHASHI and N. SANO. Determination of the Standard Gibbs Energies of the formation of $3\text{CaO.P}_2\text{O}_5$. **Transactions of the ISIJ**, July, 1991.
- 6 SOBANDI, A.; KATAYAMA, H. G.; MOMONO, T. Activity of Phosphorus Oxide in $\text{CaO-MnO-SiO}_2\text{-PO}_{2,5}$ (- $\text{MgO,Fe}_t\text{O}$) Slags. **ISIJ International**, v. 38, no. 8, p. 781-788, 1998.
- 7 Shin-ya KITAMURA, Shinya SAITO, Keita UTAGAWA, Hiroyuki SHIBATA and David G. C. ROBERTSO. Mass Transfer of P_2O_5 between Liquid Slag and Solid Solution of 2CaO.SiO_2 and $3\text{CaO.P}_2\text{O}_5$. **ISIJ International**, v. 49, no. 12, p. 1838-1844, 2009.



- 8 Ken-ichi SHIMAUCHI, Shin-ya KITAMURA and Hiroyuki BATA. Distribution of P_2O_5 between Solid Dicalcium Silicate and Liquid Phases in $CaO-SiO_2-Fe_2O_3$ System. **ISIJ International**, v. 49, no. 4, p. 505–511, 2009.
- 9 WEI, P.; OHYA, M.; HIRASAWA, M.; SANO, M.; MORI, K. Estimation of Slag-Metal Interfacial Oxygen Potential in Phosphorus Reaction between FeO Containing Slag and Molten Iron of High Carbon Concentration. **ISIJ International**, v. 33, no. 8, p.847-854, 1993.
- 10 HINO, Y.; KIKUCHI, N.; NABESHIMA, S.; TAKEUCHI, S. Effect of iron oxide feeding rate and hot metal temperature on dephosphorization rate in torpedo car. **ISIJ Internacional**. v. 45, no. 6, p. 827-834, 2005.
- 11 NARITA, K. et al. Refining behavior in dephosphorization process by injection of CaO flux (dephosphorization of hot metal and molten steel – IV), **ISIJ Internacional**. v. 21, no. 18, p. B-353, 1981.
- 12 KOROS, P.J. The Making, Shaping and Teating of Steel. Steelmaking Refining Volume. AISE Steel Foundation, ed. 11, cap.7, p. 416.
- 13 MUKAWA, S.; MIZUKAMI, Y. Effect of Stiring Energy and Rate of Oxigen Supply on the Rate of Hot Metal Dephosphorization. **ISIJ International**, v. 35, no.11, p. 1374-1380, 1995.
- 14 SABOYA, J. F.; XAVIER, G.C.; ALEXANDRE J. The use of the powder marble by product to enhance the properties of brick ceramic. Construction and Building Materials, 2006.
- 15 VARELA, J.J.; PETTER, C.O.; WOTRUBA, H. Product quality improvement of Brazilian impure marble. **Minerals Engineering**, p. 355-363, 2006.
- 16 Das, B.; Prakash, S.; Reddy, P.S.R.; Misra, V.N. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. Resources, Conservation and Recycling, v. 50, p. 40-57, 2007.
- 17 Nascimento, R. C.; Silva, G. B. F. L.; Capocchi, J. D. T.; Takano, C.; Mourão, M. B. Caracterização de Resíduos Sólidos de Aciaria a Oxigênio Visando Reciclagem por Auto Redução. In: XXIX SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO. São Paulo, ABM, p. 269-285, 1998.
- 18 MUNDIM, M. J. Tecnologia de Fabricação do Aço Líquido. Aciaria LD, 2^a ed. Belo Horizonte, 1983.
- 19 HERNÁNDEZ, Aurelio; ROMERO, Antonio; CHAVEZ, Federico; ANGELES, Miguel; MORALES, R.D. Dephosphorization and Desulfurization Pretreatment of Molten Iron with $CaO-SiO_2-CaF_2-FeO-Na_2O$ Slag. **ISIJ International**, v. 38, no. 2, p.126-131, 1998.
- 20 LI, Guangqiang; HUMANO, Tasuku; TSUKIHASHI, Fumitaka. The Effect of Na_2O and Al_2O_3 on dephosphorization of Molten Steel by Basicity MgO Saturated $CaO-FeO_x-SiO_2$ Slag. **ISIJ International**, v.45, no.1, p.12-18, 2005