

AVALIAÇÃO DA PARTIÇÃO DE FÓSFORO APLICADA NA PRODUÇÃO DE AÇO: MODELOS MATEMÁTICOS E TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL *

Júlia Giacomet Bergozza¹

Rodolfo Arnaldo Montecinos de Almeida²

Wagner Viana Bielefeldt³

Antônio Cezar Faria Vilela⁴

Resumo

Com o aumento da produção de aço no Brasil e no mundo – uma alta de 9,9% ante 2016, chegando a atingir um marco de 34,3 milhões de toneladas [1] – é visível que uma melhor qualidade dessa commodity tornou-se necessária. Por conseguinte, vem sendo realizados estudos sobre a desfosforação do aço, visto que este elemento, quando em altas quantidades, tem como característica a fragilidade a frio. Este trabalho foi realizado com fins de reconsiderar os estudos feitos sobre os modelos matemáticos de desfosforação e os resultados do programa de simulação termodinâmica *FactSage v.7.2* e, compara-los com dados de uma indústria siderúrgica. Como resultado, foi observado que: nenhum dos modelos matemáticos analisados neste artigo apresentou uma correlação ótima para a indústria siderúrgica trabalhada. É perceptível que um estudo aprofundado acerca da previsão da partição de fósforo em aciarias elétricas deve ser realizado.

Palavras-chave: Desfosforação; Métodos Matemáticos; Aço; Termodinâmica Computacional.

EVALUATION OF PHOSPHORUS PARTITION APPLIED TO INDUSTRIAL DATA: MATHEMATICAL MODELS AND COMPUTATIONAL THERMODYNAMIC

Abstract

With the increase in steel production in Brazil and in the world - a 9.9% increase over 2016, reaching a mark of 34.3 million tons [1]- it is clear that a better quality of this commodity has become necessary. Therefore, the dephosphorization of steel has been studied because this element, when in high quantities, is characterized by cold fragility. This work reconsider the studies done with mathematical models of dephosphorization and the results from the software of thermodynamic simulation *FactSage v.7.2* and, to compare them to the steel industrial data. As a result, none of the mathematical models analyzed in this article presented an optimal correlation for the steel industry. It is understandable that a future study about the prediction of phosphorus partitioning in electrical steel mill should be made.

Keywords: Phosphorus Distribution; Mathematical Models; Steel; Computational Thermodynamic.

¹ *Graduanda em Engenharia Metalúrgica, Laboratório de Siderurgia (LaSid); PPGE3M/UFRGS*

² *Me. Eng. Metalúrgico, doutorando; LaSid; PPGE3M/UFRGS*

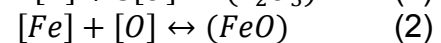
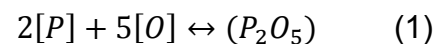
³ *Prof., Dr.; LaSid; Depto. de Metalurgia, PPGE3M/UFRGS*

⁴ *Prof., Dr.-Ing.; LaSid; Depto. de Metalurgia, PPGE3M/UFRGS (Porto Alegre – RS)..*

1 INTRODUÇÃO

A alta demanda em qualidade do aço e o alto custo do minério de ferro em todo mundo, tendo uma média de US\$ 71,36 no ano de 2017 [2], foram motivadores para este artigo sobre a desfosforação - um processo termodinâmico que resulta em um aço com melhor ductilidade, dureza e menor fragilidade a frio e características deletérias.

Para que a desfosforação - retirada do fósforo do aço para a escória - ocorra (Equação 1)[3], é necessário que a temperatura do forno esteja acima de 1000°C, visto que o óxido de ferro até esta temperatura é mais instável que o óxido de fósforo, resultando na preferência de formação do FeO (Equação 2 e 3) ao invés do P₂O₅, como desejado, este fato ocorre devido a Energia Livre de Gibbs desses óxidos (Equação 4) [4].



$$\Delta G^\circ_{FeO} = -166100 + 48,79T \text{ J/mol} \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ_{P_2O_5} = -122412 + 312,522T \text{ J/mol} \quad (4)$$

Como este fenômeno ocorre durante o refino primário dos aços, a temperatura média mantida chega a 1600°C, ou seja, encontra-se acima do ideal para a desfosforação. Considerando as equações mencionadas anteriormente (Equação 1, 2, 3 e 4), nota-se que é preciso a adição de um óxido básico – CaO, afim promover a formação de 2CaO.P₂O₅ e Fe (Equação 5), como pode ser observado pela posição das linhas de formação dos óxidos no Diagrama de Ellingham adaptado (Figura 1) [5].

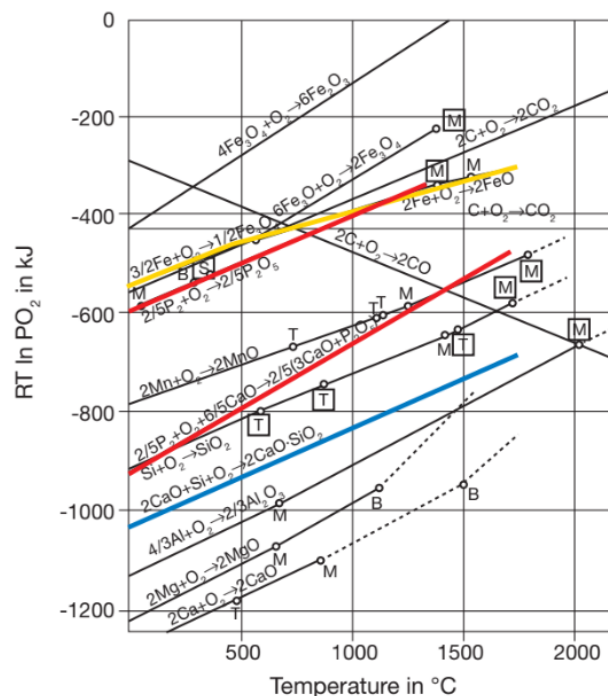
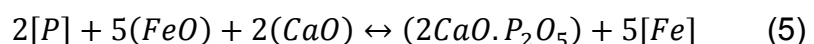


Figura 1. Diagrama de Ellingham adaptado.



Um método utilizado para medir a quantidade de fósforo que foi oxidado é o coeficiente de partição de fósforo (L_p), o qual leva em consideração o percentual em massa do fósforo na escória (%P) e o percentual em massa do fósforo no aço [%P] (Equação 6)[6].

$$L_p = \frac{(\%P)}{[\%P]} \quad (6)$$

Diante deste cenário, foram elaborados métodos matemáticos que melhor previam o coeficiente de partição de fósforo das escórias. Os modelos que mais se destacaram na literatura levam em consideração variadas composições e temperaturas, que estão representados na tabela (Tabela 1).

Tabela 1. Modelos matemáticos e seus autores

Ref.	Temp. (°C)	Composição	Modelo	Eq.
[7]	1580 - 1669	FeO _t -SiO ₂ -CaO _(acima de 24%)	$\log L_p = 22350/T + 7\log(\%CaO) + 2.5\log(\%FeO) - 23.7$	7
[7]	1580 - 1669	FeO _t -SiO ₂ -CaO _(saturação)	$\log L_p = 22350/T + 0.08(\%CaO) + 2.5\log(\%FeO) - 16$	8
[8]	1550 - 1650	MgO _(saturado) -CaO-Fe _t O-SiO ₂	$\log L_p = 0.145[(\%CaO)+0.3(\%MgO) - 0.5(\%P_2O_5) + 0.6(\%MnO)] + 22810/T - 20.506 + 2.5\log(\%FeO)$	9
[9]	1200 - 1450	MgO _(saturado) -CaO - Fe _t O - SiO ₂ - CaF ₂	$\log L_p = 21740/T - 9.87 + 0.071[(\%CaO) + (\%CaF_2) + 0.3(\%MgO)] + 2.5\log(\%O)$	10
[10]	1600	CaO-SiO ₂ -MgO-MnO-FeO	$\log L_p = 0.072[(\%CaO) + 0.15(\%MgO) + 0.6(\%P_2O_5) + 0.6(\%MnO)] + 11570/T - 10.50 + 2.5\log(\%FeO)$	11
[11]	1600	CaO -MgO-SiO ₂ - FeO-P ₂ O ₅	$\log L_p = 0.072[(\%CaO + 0.3(\%MgO) + 5.2(\%P_2O_5) - 0.58(\%SiO_2)] + 11570/T - 10.52 + 2.5\log(\%FeO)$	12
[12]	1550- 1650	CaO-SiO ₂ -MgO _(saturado) -FeO- P ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	$\log L_p = 0.06[(\%CaO)+0.37(\% MgO)+ 4.65(\% P_2O_5)-0.05(\% Al_2O_3)-0.2(\% SiO_2)] + 11570/T - 10.52 + 2.5.\log(\%FeO)$	13
[12]	1550- 1650	CaO-SiO ₂ -MgO _(saturado) -FeO- P ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	$\log L_p = 0.073[(\%CaO)+0.148(\%MgO) + 0.96(\%P_2O_5)+0.22(\%Al_2O_3)+ 0.144(\%SiO_2)] + 2.5\log(\%FeO) + 11570/T - 10.46 \pm 0.1$	14

Considerando os aspectos mencionados anteriormente, este trabalho tem como objetivo realizar a comparação entre diferentes modelos matemáticos de previsão da partição de fósforo com os resultados obtidos diretamente a partir de dados industriais, observando também a diferença destes resultados com os L_p 's obtidos a partir do *software* de simulação termodinâmica *FactSage v.7.2*. Somado a isso, será discutido quais os principais motivos para os desvios apresentados entre os diferentes modelos (termodinâmico e matemático) e os valores provindos da indústria siderúrgica.

2 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados 3351 dados de corridas de variados padrões de carga - variedade da sucata empregada e da utilização, ou não, de ferro-gusa na corrida - coletados ao longo de um ano em uma aciaria elétrica, devido a este fator, os dados utilizados neste trabalho possuem grandes variações na sua composição química. Estão representados nas tabelas 2 e 3 os dados de máximos, mínimos, suas médias e desvios padrões da temperatura e da composição química do aço e escória.

Tabela 2. Dados industriais da composição química da escória em % em massa

Dados	(Al ₂ O ₃)	(CaO)	(FeO)	(MgO)	(MnO)	(P ₂ O ₅)	(SiO ₂)
Máx	11.48	49.08	51.35	19.07	16.35	1.71	22.53
Mín	2.49	17.60	9.92	3.46	3.42	0.08	7.23
\bar{x}	6.05	31.83	28.30	7.98	6.20	0.47	13.94
σ	1.25	4.13	5.60	1.46	1.03	0.11	2.04

Tabela 3. Dados industriais da composição química do aço em % em massa

Dados	[P]	[C]	[O]	T (°C)
Máx	0.037	0.937	0.172	1699
Mín	0.004	0.022	0.000	1555
\bar{x}	0.011	0.074	0.060	1625
σ	0.003	0.039	0.016	23.275

Para avaliar os valores da partição do fósforo, foram utilizados os 3351 dados obtidos da indústria siderúrgica, resumidos na Tabela 2 e 3 como base para o cálculo dos Lp's que seguem:

- Lp Real: calculou-se por meio da Equação 6 os Lp's dos dados industriais;
- Lp Artigos: calculou-se a partir das Equações 7 a 14, dos elementos representados na Tabela 1, os Lp's dos modelos matemáticos;
- Lp FactSage: utilizando os bancos de dados FToxid (utilizado quando há presença de óxidos), FTmisc (utilizado para a fase de ferro líquido) e FactPS (utilizado para compostos padrão) foi simulado no software *FactSage* v.7.2 os Lp's previstos para equilíbrio químico.

Como consequência, realizou-se uma comparação entre estes Lp's obtidos (Lp Real, Lp FactSage e Lp Artigos) e avaliou-se a correlação linear (R^2) entre estes resultados. Como pode ser melhor visualizado no fluxograma (Figura 2) a seguir:

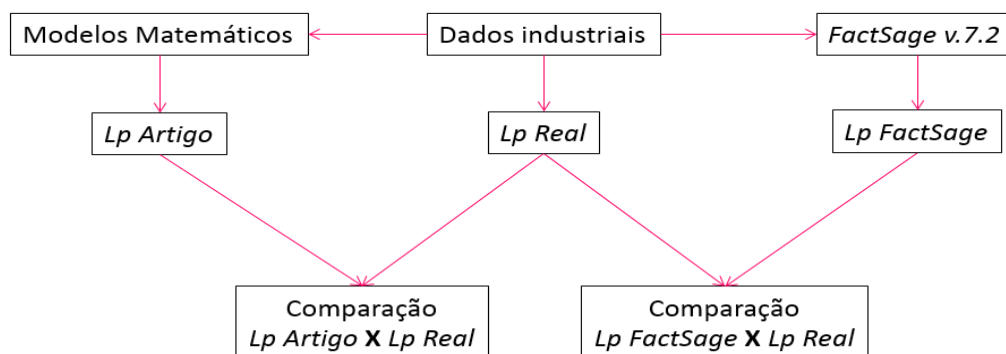


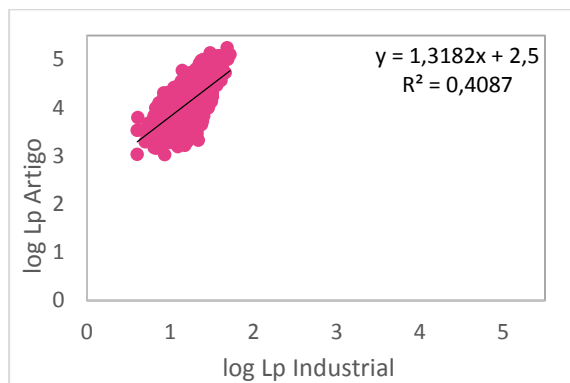
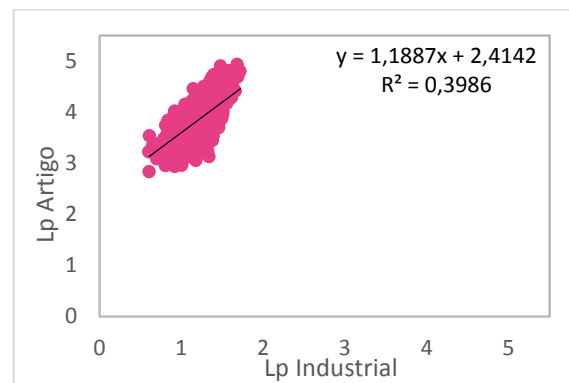
Figura 2. Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o desenvolvimento das comparações mencionadas anteriormente, diferentes resultados foram obtidos para a previsão do coeficiente de partição de fósforo para um mesmo grupo de escórias industriais. Estas análises serão discutidas a seguir e será selecionado o melhor e o pior método matemático que esta indústria siderúrgica pode utilizar para realizar a previsão do Lp.

3.1 Modelo de Healy [7]

O modelo de Healy obteve uma assertividade entre os Lp's dos Artigos e Lp's Reais de 40,87% calculada através da equação 7 e 39,86% calculada através da equação 8, como pode ser observado nos gráficos (Figura 3 e 4). Existe uma principal fonte de erro para essa imprecisão na correlação: a composição química da escória.

**Figura 3.** Lp Ind. x Lp Artigo calculada pela eq. 7**Figura 4.** Lp Ind. x Lp Artigo calculada pela eq. 8

Esta fonte de erro se dá pela complexidade da escória desta siderúrgica (Al_2O_3 -CaO-SiO₂-FeO-MgO-MnO-P₂O₅) e simplicidade da composição de Healy (CaO-SiO₂-FeO). Somado a isso, o autor delimitou a composição de cal (CaO) em seu trabalho para valores acima de 24% para a utilização da equação 5, ou de 0% até a saturação deste elemento para a utilização da equação 6, ou seja, a fonte de erro concentra-se em torno da quantidade de cal das escórias.

3.2 Modelo de Suito [8]

O modelo de Suito, por sua vez, apresentou uma piora na correlação entre o Lp Real e o Lp Artigo de 29,05%, como pode ser observado no gráfico (Figura 5).

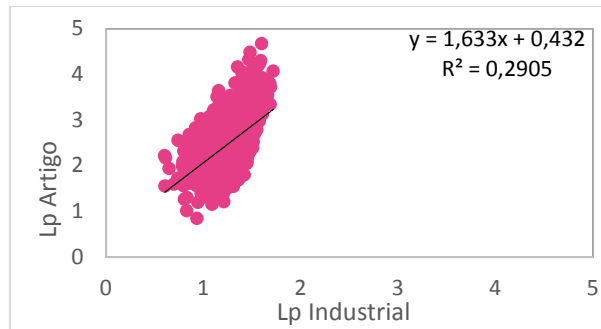


Figura 5. Relação entre Lp Industrial e Lp Artigo calculada através da equação 9

Este modelo apresentou como uma forte fonte de erro a composição química, pelo fato de estar prevista pelo autor, a utilização de uma escória composta por MgO (saturado) -CaO-SiO₂-FeO, diferente da utilizada pela siderúrgica mencionada neste trabalho. Em outras palavras, o método matemático apresentado propõe que sejam aplicadas apenas escórias que saturaram em MgO, porém nem todas as corridas desta usina saturaram-se neste composto. Este modelo não apresenta como fonte de erro a temperatura, já que, a temperatura utilizada como base por Suito está entre 1550°C e 1650°C, assim como a média de temperatura dos dados obtidos nesta usina.

3.3 Modelo de Turkdogan [9]

O modelo que apresentou a pior correlação foi o de Turkdogan, o qual apresentou uma assertividade de apenas 19,74% entre os Lp's Reais e dos Artigos, que pode ser melhor observado com o gráfico (Figura 6).

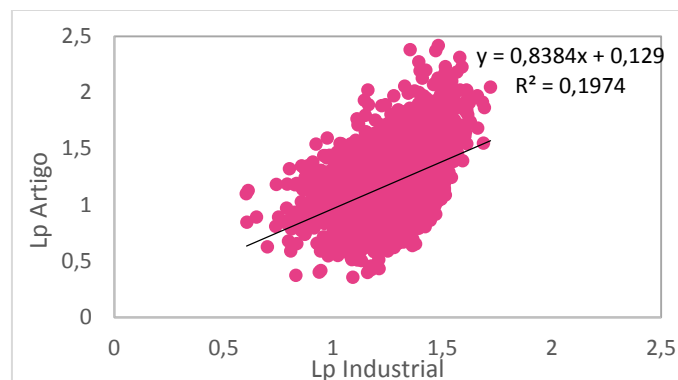


Figura 6. Relação entre Lp Industrial e Lp Artigo calculada através da equação 10

Este método matemático teve como principal fonte de erro a temperatura utilizada, uma vez que Turkdogan definiu como temperatura ideal para seu estudo a faixa de 1200°C a 1450°C, uma temperatura que dista muito da temperatura média utilizada nesta indústria siderúrgica (1625°C). Uma outra fonte de erro deste artigo, mas não tão importante quanto a temperatura, é a oxidação do banho, uma vez que o autor inovou ao considerar a quantidade de oxigênio presente no aço.

3.4 Modelo de Ide + Fruehan [10]

A correlação deste modelo aumentou para 48,12% de assertividade, que pode ser observada no gráfico (Figura 7).

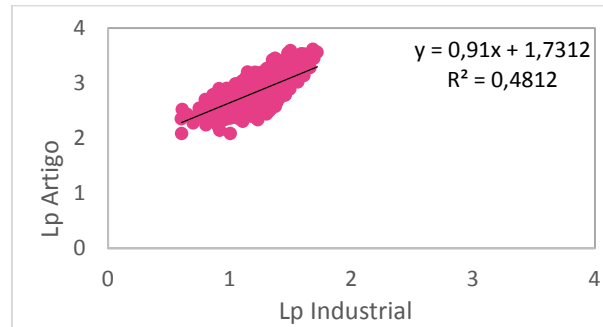


Figura 7. Relação entre Lp Industrial e Lp Artigo calculada através da equação 11

Em comparação aos modelos anteriores, este modelo deixou a forma simplista de composição da escória, como a de Healy, e aumentou o número de compostos, utilizando em seus cálculos o óxido de manganês (MnO), fazendo com que a composição química utilizada pelos autores seja CaO-SiO₂-MgO-MnO-FeO. Apesar dos dados das escórias se assemelharem, a fonte de erro deste modelo está na composição química, pelo fato de Ide e Fruehan não utilizarem alumina (Al₂O₃) na sua composição.

3.5 Modelo de Assis [11]

Foi realizada por Assis, a repaginação do modelo Ide e Fruehan, ou seja, utilizou-se do mesmo princípio do modelo dos autores, entretanto com arranjos de composições diferentes. Como pode ser observado no gráfico (Figura 8), o modelo de Assis foi o que melhor apresentou a correlação entre o Lp Real e o Lp Artigo, tendo uma assertividade de 55,66% dos casos.

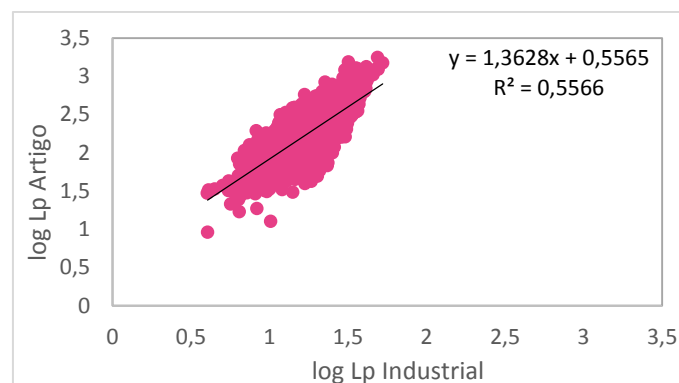


Figura 8. Relação entre Lp Industrial e Lp Artigo calculada através da equação 12

Apesar de ter sido o modelo que apresentou resultados mais positivos entre os demais, ele ainda não pode ser utilizado por esta indústria siderúrgica, visto que ainda existem fontes de erros como a composição química e, mesmo que pequena, a temperatura.

Em relação da composição química referenciada no artigo, mesmo que seja um pouco mais complexa (CaO-MgO-SiO₂-FeO-P₂O₅) ela ainda dista da composição da escória industrial, que contém alumina (Al₂O₃). Apesar da temperatura utilizada pelo

autor ser de 1600°C – muito semelhante a média da usina, 1625°C, – ela ainda pode ser considerada como fonte de erro, já que foram feitas análises com desvios padrões nos dados da temperatura média: quando foram retirados os dados que distam mais de 10°C desta temperatura, notou-se um aumento da assertividade para 62,26%, da mesma forma ocorreu, quando foram afinou-se os dados e foram retirados os valores que distavam 5°C da temperatura, resultando em uma correlação de 64,43%. Nota-se que a temperatura não é a principal fonte de erro, mas que influencia fortemente o resultado deste modelo.

3.6 Modelo de Tayeb [12]

Apesar de ter sido elaborado para a previsão da partição de fósforo em forno elétrico a arco, o modelo de Tayeb não apresentou uma correlação entre o Lp Real e o Lp Artigo tão boa quanto Assis, apresentando uma assertividade de 52,97% calculada através da equação 13 e 43,53% calculada através da equação 14, como representada no gráfico (Figura 9 e 10).

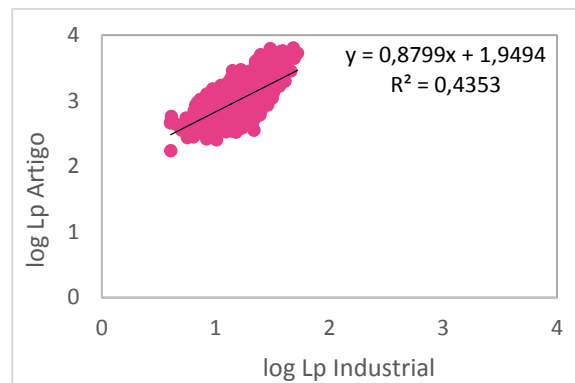
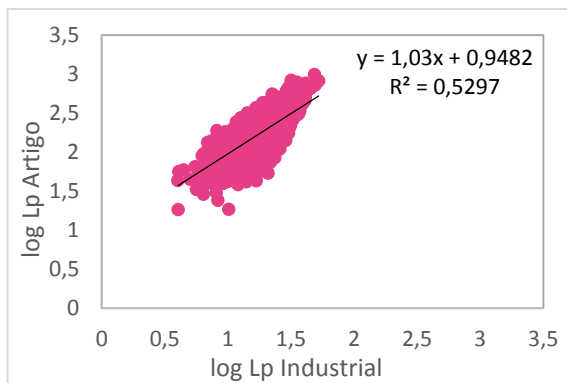


Figura 9. Lp Ind.xLp Artigo calculada pela eq. 13 **Figura 10.** Lp Ind.xLp Artigo calculada pela eq. 14

O autor, apesar de ter inovado ao considerar alumina (Al_2O_3) em seu método matemático, sua fonte de erro está centrada na saturação em MgO das escórias, visto que, apesar da grande similaridade entre as composições químicas da escória industrial (tabela 2) e da mencionada pelo autor (Al_2O_3 -CaO-FeO-MgO_(saturado)-P₂O₅-SiO₂), apenas 78,43% dos dados industriais apresentaram saturação em MgO, ou seja, seria necessário o descarte de 21,57% das corridas para contemplar este quesito do modelo de Tayeb.

2.2.7 FactSage

Os Lp's gerados pelo software de simulações termoquímicas FactSage, apresentaram a quarta melhor correlação com os Lp's Reais de 47,86%, entretanto esta assertividade não é tão ideal quanto o esperado, assim observado no gráfico (Figura 11).

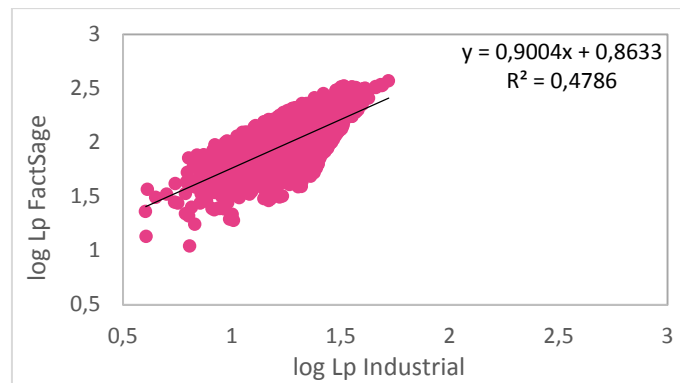


Figure 11. Relação entre o Lp Industrial e o Lp FactSage

É considerado uma fonte de erro, o fato de software prever o resultado da simulação considerando como se todos os dados se encontrassem em equilíbrio químico, o que não ocorre corriqueiramente nas indústrias siderúrgicas.

Como discutido anteriormente, pode ser observado na tabela (Tabela 4) a ordem de precisão de cada modelo, do melhor para o pior.

Tabela 4. Assertividade dos modelos estudados do melhor para o pior

Posição	Modelo	Equação	Assertividade
1°	Assis	12	55,66%
2°	Tayeb	13	52,97%
3°	Ide e Fruehan	11	48,12%
4°	FactSage	-	47,86%
5°	Tayeb	14	43,53%
6°	Healy	7	40,87%
7°	Healy	8	39,86%
8°	Suito	9	29,05%
9°	Turkdogan	10	19,74%

3 CONCLUSÃO

Este trabalho comparou os valores de partição de fósforo de 3351 corridas de uma indústria siderúrgica com os valores obtidos a partir de modelos matemáticos descritos nos principais artigos escritos ao longo dos anos, citados na tabela 1, e dos valores obtidos a partir da simulação realizada no software *FactSage v.7.2*.

Nota-se, com o desenvolvimento deste trabalho, que a pior correlação teve uma assertividade muito baixa, de 19,74%, obtida pelo modelo de Turkdogan [9] e calculada através da equação 10, enquanto a melhor correlação teve uma assertividade maior, mas ainda não ideal, de 55,66%, dada pelo modelo de Assis [11] e calculada através da equação 12. Os demais autores possuíram correlações semelhantes, mas que também não devem ser utilizadas por esta indústria para a previsão do Lp.

Sobre a utilização do *FactSage v.7.2* como base para previsão dos Lp's, nota-se que sozinho ele não apresentou uma assertividade ideal, visto que a sua correlação foi de 47,86%, todavia, se for utilizado um fator de correção, a distância entre os Lp's

será minimizada, fazendo com que esta indústria siderúrgica possa utilizar este software para a previsão da partição de fósforo.

Como pode ser observado pelos dados anteriormente citados, percebe-se que os modelos matemáticos atuais não apresentam boas correlações com os dados industriais, visto que, no máximo, apenas 55,66% dos valores da partição do fósforo foram previstos por estes métodos. Somado a isso, nota-se uma divergência entre os resultados obtidos pelo FactSage e os industriais, pelo fato deste software prever o resultado em relação ao equilíbrio e, numa siderúrgica, não se é alcançado este equilíbrio químico. Há necessidade de um estudo mais aprofundado sobre modelos matemáticos de previsão da partição de fósforo, principalmente quando se fala de uma produção realizada em forno elétrico a arco.

Agradecimentos

Agradeço a Gerdau Aços Longos pela bolsa “Parceria de Futuro” e ao Laboratório de Siderurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade e por me ensinar sobre siderurgia.

Agradeço principalmente aos meus pais, por todo apoio, carinho e incentivo ao estudo.

REFERÊNCIAS

1. Instituto Aço Brasil. Anuário Estatístico 2017. 2017.
2. Ng J. Potência do minério de ferro alerta para volatilidade em 2018 [Internet]. 2018. Disponível em: <https://www.bloomberg.com.br/blog/potencia-minerio-de-ferro-alerta-para-volatilidade-em-2018/>
3. Drain PB, Monaghan BJ, Zhang G, Longbottom RJ, Chapman MW, Chew SJ. A review of phosphorus partition relations for use in basic oxygen steelmaking. Ironmak Steelmak. 26 de novembro de 2017;44(10):721–31.
4. Yang X, Duan J, Shi C, Zhang M, Zhang Y, Wang J. A thermodynamic model of phosphorus distribution ratio between CaO-SiO₂-MgO-FeO-Fe₂O₃-MnO-Al₂O₃-P₂O₅ slags and molten steel during a top-bottom combined blown converter steelmaking process based on the ion and molecule coexistence theory. Metallurgical and Materials Transactions B. 2011;42B:738-70.
5. Urban W, Weinberg M, Cappel J. Dephosphorization Strategies and Modeling in Oxygen Steelmaking. Iron Steel Technol. 2015;4:91–102.
6. Choudhary SK, Lenka SN, Ghosh A. Assessment and application of equilibrium slag–metal phosphorous partition for basic oxygen steelmaking. Ironmak Steelmak. julho de 2007;34(4):343–9.
7. Healy GW. A New Look At Phosphorus Distribution. J Iron Steel Institute. 1970;
8. Suito H, Inoue R. Effects of Na₂O and BaO Additions on Phosphorus Distribution between CaO-MgO-FeO-SiO₂ Slags and Liquid Iron. ISIJ Int. 1984;24.
9. Turkdogan ET. Assessment of P₂O₅ Activity Coefficients in Molten Slags. ISIJ Int. 2000;40:964–70.

10. Ide K, Fruehan RJ. Evaluation of Phosphorus Reaction Equilibrium in Steelmaking. Iron Steelmak. 2000;
11. Assis AN. The Phosphorus Reaction in Oxygen Steelmaking: Thermodynamic Equilibrium and Metal Droplet Behavior. [Pittsburgh, PA]: Carnegie Mellon University; 2014.
12. Tayeb MA. Phosphorus Control in DRI-EAF Steelmaking: Thermodynamics, Effect of Alumina, and Process Modeling. [Pittsburgh, PA]: Carnegie Mellon University; 2015.