



DESENVOLVIMENTO DE MODELO PARA CÁLCULO DE DESFOSFORAÇÃO¹

Marcus Novaes Motta²

Igino Foschi³

José Flávio Viana⁴

Resumo

O modelo de desfosforação foi desenvolvido a partir dos dados de acompanhamento do start up da planta de desfosforação fornecida pela Tecnosulfur S/A a Siderúrgica CISAM, localizada em Pará de Minas – MG. Esse modelo permite estabelecer a relação entre a capacidade de fósforo da escória formada durante o processo de desfosforação e a variação do fósforo no banho utilizando o modelo de Bergman, que tem como parâmetros basicidade ótica, o teor de silício e a temperatura inicial do gusa líquido. O modelo desenvolvido prevê de forma mais precisa a quantidade de agente desfosforante que deve ser utilizado, para um teor de fósforo final objetivado no gusa, considerando o teor de fósforo, silício e temperatura inicial do gusa a ser tratado. Como trabalho futuro pode-se testar este modelo em outros reatores como, por exemplo, convertedores e fornos elétricos.

Palavras-chave: Desfosforação de gusa; Basicidade ótica; Modelo de Bergman.

DEVELOPMENT OF MODEL FOR CALCULATION OF DEPHOSPHORIZATION

Abstract

The model of dephosphorization was developed from commissioning data from start up of the dephosphorization plant provided by Tecnosulfur S/A to CISAM, located in Pará de Minas - MG. With this model is possible to establish the relationship between the phosphate capacity in the slag formed during dephosphorization process and the variation of phosphorus in the bath using in Bergman's Model, that have as parameters the optical basicity, the silicon content and initial temperature of liquid hot metal. The model developed predicts the amount of dephosphorization agent that should be used to obtain the final content of phosphorus aimed in hot metal considering the content of phosphorus, silicon and initial temperature of hot metal to be treated. As future work it can be tested this model in other reactors, as converters and electric arc furnaces.

Key words: Hot Metal Dephosphorization; Optical Basicity; Bergman's Model.

¹ Contribuição técnica ao 42º Seminário de Aciaria – Internacional, 15 a 18 de maio de 2011, Salvador, BA, Brasil.

² Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista; Engenheiro de Processos, Tecnosulfur S/A, Sete Lagoas, MG; marcus.novaes@tecnosulfur.com.br

³ Membro da ABM; Engenheiro de Metalurgista; Gerente de Aciaria, CISAM; Pará de Minas, MG; igino@cisam.com.br

⁴ Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista, M.Sc.; Gerente de Processos, Tecnosulfur S/A, Sete Lagoas, MG; jose.flavio@tecnosulfur.com.br.



1 INTRODUÇÃO

Com as exigências cada vez mais rigorosas do mercado consumidor de aço, principalmente com os teores residuais de elementos indesejáveis, em que os processos de tratamento do aço são mais limitados e de custo mais elevado, tem levado as Siderúrgicas a investirem nos processos de pré-tratamento do gusa líquido.

O fósforo presente no gusa líquido é originário das matérias primas carregadas no alto forno, principalmente do minério de ferro. No alto forno, que apresenta um ambiente altamente redutor, as taxas de desfosforação são praticamente nulas e todo o fósforo carregado é incorporado no ferro gusa.

A presença de fósforo no aço é considerada, na maioria dos casos, como impureza, já que em alguns casos especiais ele é adicionado como elemento de liga. O fósforo tem efeito negativo nas propriedades de tenacidade e particularmente na fragilização por têmpera. O aumento constante da demanda de aços com propriedades mais nobres tem elevado à redução do teor de fósforo máximo permitido.

Além de sua influência nas propriedades do aço, o fósforo leva à segregação. No produto final, existe a possibilidade do excesso de fósforo se alojar nos contornos de grão. O aumento do teor de carbono leva ao aumento da segregação do fósforo e manganês. Além disso, quanto mais elevada o teor de fósforo maior a segregação central, levando a uma estrutura extremamente frágil no centro da placa. A segregação central natural pode ser atenuada por contramedidas no lingotamento contínuo, como por exemplo, ações mecânicas, bem como maior controle da composição química e limpidez.

Lembrando que o gusa possui teores de silício, que podem variar de 0,20% a 1,0%, dependendo do tipo de operação dos altos fornos, e que o silício é concorrente do fósforo na reação com o oxigênio, maior será a eficiência da desfosforação quanto menor for o teor de silício. Por isso, antes do processo de desfosforação é necessário fazer o dessiliciação do gusa.⁽¹⁾

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Desfosforação de Gusa

O fósforo é talvez o único elemento que passa totalmente para o ferro gusa ao serem reduzidos os seus compostos carregados no alto forno. Esse elemento acompanha o minério de ferro principalmente sob forma de fosfato de cálcio, que é reduzido em presença da sílica, como mostra a equação 1:⁽²⁾

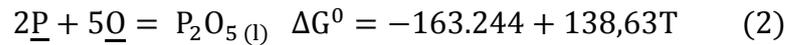


Esta redução se processa facilmente e é quase cem por cento completa onde, a fração (%P na escória do AF) / (%P no metal) pode ser da ordem de um décimo.

Sua distribuição não pode ser significativamente melhorada através de mudanças nas condições operacionais do forno, e a quantidade desse elemento no ferro gusa depende diretamente do seu teor presente no minério de ferro utilizado. Dessa forma, se o fósforo não puder ser removido na etapa do beneficiamento do minério, ele deverá ser removido no processo de fabricação do aço. Entretanto, a



energia livre de Gibbs para a equação 2 tem alto valor positivo para as temperaturas de refino ($\Delta G \gg 0$).



Onde, pela equação 3, no equilíbrio à 1.600°C, tem-se:

$$K_T = \frac{a_{P_2O_5}}{h_P^2 \times h_O^5} = 5,62 \times 10^{-12} \quad (3)$$

Sendo os valores das atividades Henriana e Raoultiana normalmente menores que um, o valor de equilíbrio da atividade do P_2O_5 será extremamente pequeno indicando que não é possível oxidar diretamente o fósforo contido no aço. Entretanto, a oxidação é facilitada pela presença de uma escória básica na qual o P_2O_5 fica fortemente ligado. Esta é uma indicação importante de que a desfosforação somente sucede na interface escória-banho. Além disso, sendo este um processo que sucede na interface, é importante que esta área superficial seja a maior possível.

Observa-se que a fração de distribuição ($\%P_2O_5$) / $(P)^2$, aumenta bastante com o aumento da basicidade, como também com o aumento da quantidade de FeO presente na escória (Figura 1). Para escórias ácidas a fração de distribuição é praticamente zero. A oxidação e a escorificação do fósforo é um processo fortemente exotérmico, que faz com que a essa fração de distribuição aumente com o decréscimo da temperatura.⁽³⁾

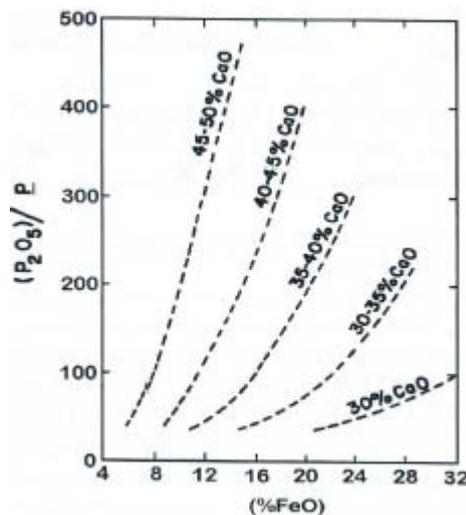
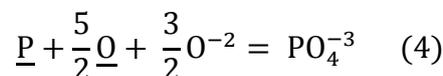


Figura 1 – Efeito do teor de CaO e FeO na escória, sobre a desfosforação.⁽²⁾

Há muitos anos tem sido um problema obter-se uma descrição satisfatória do equilíbrio do fósforo entre o aço e a escória. Esse elemento encontra-se na escória básica principalmente na forma de PO_4^{-3} (equação 4), onde para se produzir um íon fosfato, ou seja, com carga negativa, o fósforo solúvel presente no material fundido (\underline{P}) deve se unir aos íons O^{-2} . Se o fósforo, o oxigênio e as cargas negativas são balanceadas, a seguinte equação de intercâmbio do fósforo é obtida:





Cuja constante de equilíbrio, ou capacidade de fosfato, é dada pela equação 5 abaixo:

$$C_P = \frac{a_{\text{PO}_4^{-3}}}{a_P \times a_{\text{O}}^{5/2} \times a_{\text{O}^{-2}}^{3/2}} \quad (5)$$

Rearranjando os termos e considerando-se as devidas atividades Raoultiana e Henriana para as espécies presentes no banho, tem-se a equação 6:

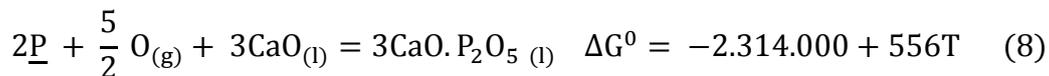
$$\frac{x_{\text{PO}_4^{-3}}}{(\%P)} = \frac{f_P \times C_P \times a_{\text{O}}^{5/2} \times a_{\text{O}^{-2}}^{3/2}}{V_{\text{PO}_4^{-3}}} \quad (6)$$

Que na prática, através da equação 7, pode ser simplificado da seguinte forma:

$$C_P = \frac{(\%P)}{(\%P)} \quad (7)$$

A distribuição do fósforo entre a escória e o banho (coeficiente de partição) é proporcional tanto à atividade do $\underline{\text{O}}$, quanto à atividade do O^{-2} . Em outras palavras, a distribuição do fósforo, C_P , cresce à medida em que se aumenta a quantidade de FeO e CaO, como mostrado da Figura 1.⁽³⁾

Considerando-se a equação 8 para a escorificação do fósforo:⁽⁴⁾



Obtêm-se, para o sistema em equilíbrio, a equação 9:

$$\Delta G_P^0 = -RT \ln \frac{a_{3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}}{a_{\text{CaO}}^3 \times h_P^2 \times p_{\text{O}_2}^{5/2}} \quad (9)$$

Onde, rearranjando os termos, pode-se chegar à seguinte forma dada pela equação 10:

$$\ln \% \underline{\text{P}} = \frac{1}{2} \ln a_{3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5} + \frac{\Delta G_P^0}{2RT} - \frac{5\mu_{\text{O}_2}}{4RT} - \frac{3}{2} \ln a_{\text{CaO}} - \ln f_P \quad (10)$$

Assim, considerando-se apenas o aspecto termodinâmico, os fatores que beneficiam a desfosforação são:

- presença de elementos que aumentam a atividade do fósforo no aço: f_P – a presença de elementos que aumentam o coeficiente de atividade do fósforo poderia ser benéfica, mas estima-se que, para a desfosforação, este termo tenha importância reduzida;
- temperatura: T – deve ser baixa, para propiciar um alto valor negativo para o termo $\frac{\Delta G_P^0}{2RT}$ (lembrando que o numerador é um número negativo);
- atividade do CaO na escória: a_{CaO} – deve ser maior possível, o que corresponde a aumento da basicidade;
- potencial de oxigênio: μ_{O_2} – deve ser o mais alto possível. Como a reação se dá na interface metal/escória, o potencial de oxigênio que



comanda a desfosforação é aquele estabelecido pelo equilíbrio Fe/FeO na interface. É importante que não só o banho esteja oxidado, mas também a escória.⁽⁴⁾

A desfosforação é uma operação que exige escórias oxidadas, que não incompatíveis com todas as outras condições de refino do aço. Por isto, ela é conduzida normalmente nos fornos primários e, sob certas situações, na panela, após o vazamento. Posteriormente, a escória deve ser integralmente removida e substituída por outra, adequada às etapas subsequentes.

2.2 Basicidade Ótica

O conceito de basicidade refere-se à relação entre óxidos básicos e óxidos ácidos. Os primeiros são constituídos de “elementos quebradores de rede” enquanto que os últimos são, em suma, os que formam o retículo das escórias.

A basicidade é um conceito importante nesse tipo de material, pois está relacionada com sua viscosidade e capacidade de refino. Escórias básicas possuem maior fluidez e, conseqüentemente, são mais reativas tanto no banho metálico (devido ao elevado processo difusional), quanto na corrosão que exercem sobre os revestimentos dos reatores siderúrgicos. De forma oposta, as escórias ácidas são mais viscosas, implicando em baixa taxa difusional, mas que em compensação, oferecem uma maior vida útil aos revestimentos refratários.

Segundo Duffy e Ingram, as mudanças na freqüência de banda de absorção associado à transição da camada 6s - 6p observado na região ultravioleta (UV) do espectro pode ser relacionado com a basicidade de um vidro ou escória. Essas mudanças na freqüência foram observadas utilizando íons marcador como Tl^{+1} , Pb^{+2} e Bi^{+3} com configuração $d^{10}s^2$ e tem sido atribuída a mudanças na doação de elétrons resultante do efeito "nephelauxetic". A mudança de freqüência pode ser considerada como uma medida do poder doador de elétrons e é normalmente expressa em termos de basicidade ótica (Δ).

Alguns valores experimentais obtidos são apresentados na Tabela 1, mas Duffy e Ingram mostraram que os valores das basicidades óticas de vários óxidos (denotado Δ_{th}) podem ser calculados a partir de eletronegatividades de Linus Pauling. Salientaram também que os valores para escórias poderiam ser derivados pelo uso da equação (11), onde n representa o número de átomos de oxigênio na molécula, por exemplo, 2 de SiO_2 , 3 Al_2O_3 .

$$\Delta = \frac{\sum x_1 n_1 \Delta_{th1} + x_2 n_2 \Delta_{th2} + x_3 n_3 \Delta_{th3} + \dots}{\sum x_1 n_1 + x_2 n_2 + x_3 n_3 + \dots} \quad (11)$$

Valores experimentais não podem ser obtidos para escórias contendo óxidos de metais de transição, por exemplo, FeO e MnO, desde que estes forem fortemente absorvidos na região Ultravioleta (UV) e, conseqüentemente, alguns trabalhos utilizam eletronegatividades de Linus Pauling para obter valores de Δ_{th} para os óxidos de metais de transição, $\Delta_{th}(FeO) = 0,51$, $\Delta_{th}(Fe_2O_3) = 0,48$, e $\Delta_{th}(MnO) = 0,59$. No entanto, os outros trabalhos contestaram o uso desses valores e a capacidade sulfeto correlacionou melhor com o valor de $\Delta_{th}(FeO) = 1,0$, enquanto que as capacidades de fósforo se correlacionou melhor com o valor de $\Delta_{th}(FeO) = 0,51$.



Tabela 1 – Valores calculados de basicidade ótica para alguns óxidos

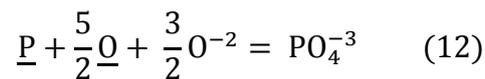
Óxidos	Valores calculados para Δ_{th}	Recomendado Δ_{th}
	Pauling e.n.	
CaO	1.0	1.0
SiO ₂		0.48
FeO	0.51	1.0
P ₂ O ₅	0.40	0.40

2.3 Capacidade de Fósforo

2.3.1 Fórmula de Bergman com basicidade ótica

Várias expressões são utilizadas para expressar capacidade de fósforo, neste trabalho foi utilizada a formula de Bergman.

Bergman mostrou a relação entre basicidade ótica e $\log C_p$ (definido pelas equações 12 e 13) foi mais consistente quando o valor de Δ_{th} (FeO) é 0,51 do que quando é 1,0.



$$C_p = \frac{(\%PO_4^{-3})}{[\%P](\%O)^{\frac{5}{2}}} \quad (13)$$

Bergman analisou os dados experimentais para a distribuição de fósforo em termos dos íons (PO_4^{3-}) e ($P_2O_7^{4-}$) e mostrou que $\log C_p$ para o monômero, (indicado como $\log C_{PM}$) correlacionada linearmente com a basicidade ótica, onde a temperatura deve ser usada em Kelvin.⁽⁵⁾

$$\log C_{PM} = 21.30 \Delta + 32912T^{-1} - 27.90 \quad (14)$$

3 DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO

A planta de desfosforação de gusa concebida pela Tecnosulfur e instalada na CISAM tem com principal característica a imersão profunda do agente desfosforante, no gusa líquido, através de uma lança refrataria e o sopro superficial de oxigênio. A Figura 2 mostra uma visão geral esquemática da planta de desfosforação.

A planta de desfosforação utiliza gás inerte, nitrogênio, para todo o transporte que se faz necessário do agente desfosforante. O agente desfosforante é recebido via carreta silo e armazenado em um silo de estocagem principal, heméptico, para garantir as propriedades e qualidade do agente desfosforante. Este silo principal abastece o vaso injetor que é responsável pela injeção e transporte do agente desfosforante.

A planta de desfosforação possui um sistema para sopro superficial de oxigênio. Este sopro é realizado durante todo o processo de injeção do agente desfosforante para a fixação do fósforo na escória.



A injeção do agente desfosforante e oxigênio são feitos por lanças refratárias acopladas em um sistema de pórtico de lanças.

Toda a operação da planta de desfosforação é realizada e monitorada através de um sistema supervisório.⁽⁶⁾

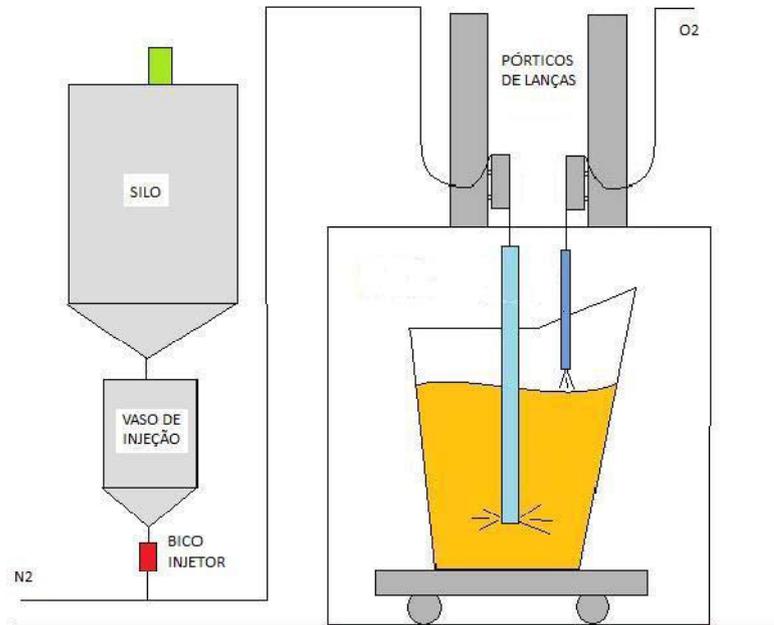


Figura 2 – Visão geral esquemática da planta de desfosforação.⁽⁶⁾

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O modelo permite estabelecer a relação entre a capacidade de fósforo da escória formada durante o processo de desfosforação e a variação do fósforo no banho utilizando o modelo de Bergman, que tem como parâmetros basicidade ótica, o teor de silício e a temperatura inicial do gusa líquido. A Tabela 2 mostra os dados de entrada que deverão ser inseridos para o funcionamento do modelo. Após serem inseridos os dados de entrada o programa começa com a quantidade mínima de 350 kg de agente desfosforante e o programa começa a funcionar conforme o Figura 3 abaixo.

Tabela 2 – Dados de entrada para funcionamento do modelo

Dados de entrada	Unidade
Peso de gusa	ton
Teor de Si do gusa	pontos
Estimativa oxidação Fe	%
Teor de P inicial	pontos
Teor de P objetivado	pontos
Temperatura inicial	°C



42º Seminário de Aciaria Internacional

42nd Steelmaking Seminar - International

15 a 18 de maio de 2011 - 18th, 2011

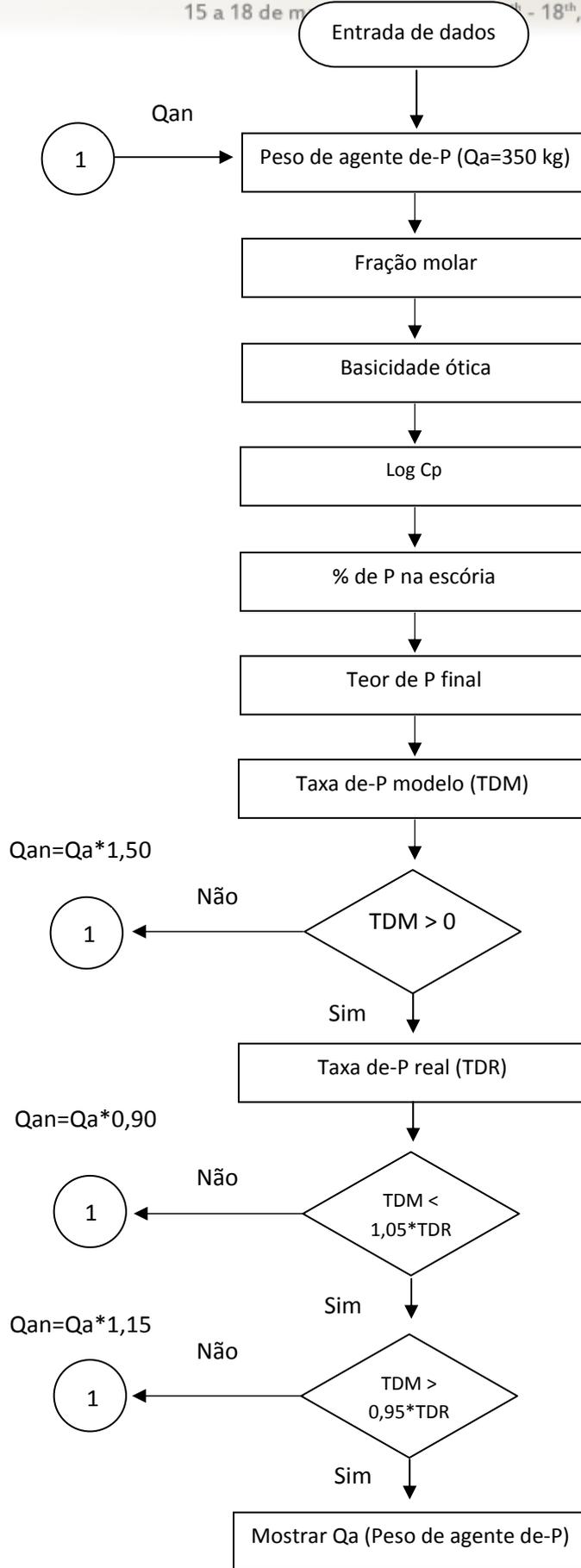


Figura 3 – Fluxograma do modelo.



5 RESULTADOS OBTIDOS

O modelo desenvolvido foi testado na planta de desfosforação de gusa líquido em 6 corridas, onde não foi realizada dessiliciação e não houve remoção de escória. Com o resultado do teste o modelo foi ajustado e testado com os dados de acompanhamento do start up da planta de desfosforação, e os resultados obtidos estão apresentados nos Figura 4, que mostra os resultados reais obtidos com os acompanhamentos da planta e também os resultados do modelo desenvolvido, confirmando que o modelo desenvolvido prevê de forma adequada a quantidade de agente desfosforante que deve ser utilizado, para um teor de fósforo final objetivado no gusa.

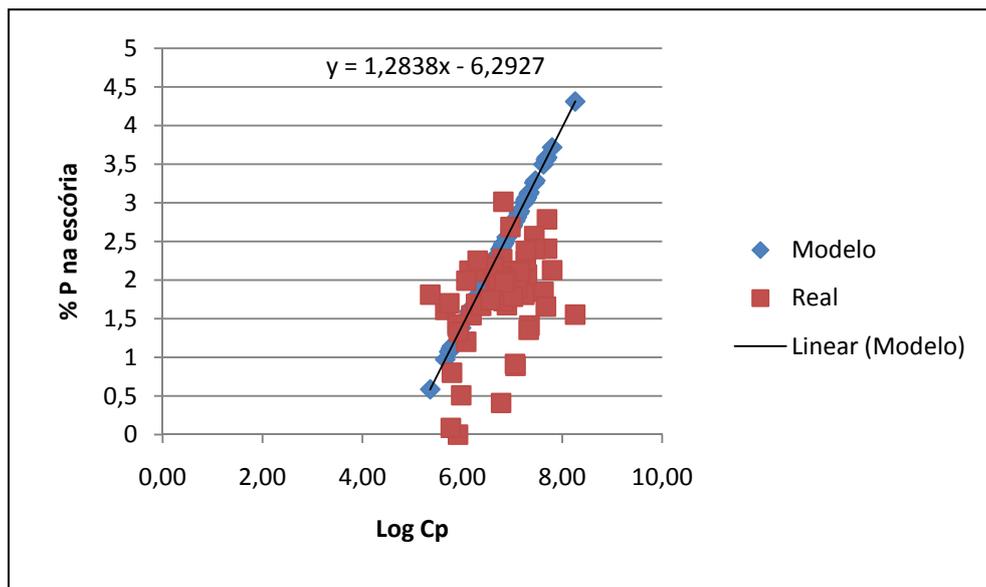


Figura 4 – % P na escória real.

6 CONCLUSÕES

O modelo desenvolvido prevê de forma mais precisa a quantidade de agente desfosforante que deve ser utilizado, para um teor de fósforo final objetivado no gusa, considerando o teor de fósforo, silício e temperatura inicial do gusa a ser tratado.

Como trabalho futuro pode-se testar este modelo em outros reatores como, por exemplo, convertedores e fornos elétricos.

REFERENCIAS

- 1 VIANA, J.F. Pré-tratamento de gusa. São Paulo: ABM. 2007
- 2 MARTINS JÚNIOR, A. Fabricação de escória sintética em fornos de indução para uso em aciarias. 2003. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais - REDEMAT/UFOP, Ouro Preto, 2003.
- 3 CUNHA, A.F., Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos. 2006. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais - REDEMAT/UFOP, Ouro Preto, 2006.



42º Seminário de Aciaria Internacional

42nd Steelmaking Seminar - International

15 a 18 de maio de 2011 / May 15th - 18th, 2011



- 4 CAMPOS, V.F. Tecnologia de fabricação do aço líquido: fundamentos: a desfosforação. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 1985.
- 5 EISENHÜTTENLEUTE, V.D. Slag Atlas. 2. Ed. 1995.
- 6 VIANA, J.F., Partida da planta de desfosforação de gusa da Tecnosulfur na CISAM. Contribuição técnica ao 40º Seminário de Aciaria Internacional. São Paulo: 2009.