

## DESFOSFORAÇÃO DE FERRO LÍQUIDO\*

Marcus Novaes Motta<sup>1</sup>  
José Flávio Viana<sup>2</sup>

### Resumo

O modelo utilizado como base para elaboração deste trabalho, foi desenvolvido com os dados coletados no start up da planta de desfosforação de gusa líquido, fornecida pela TECNOSULFUR S/A, localizada em Sete Lagoas - MG a Siderúrgica CISAM, localizada em Pará de Minas – MG. Esse modelo prevê de forma precisa a quantidade de agente desfosforante necessário para o tratamento de desfosforação de ferro gusa, considerando o teor de fósforo final objetivado e levando em consideração o fósforo, silício e temperatura iniciais. O objetivo deste trabalho é testar esse modelo em outros reatores que possuem processos de desfosforação, tais como: desfosforação de aço em convertedores e fornos elétricos. Inicialmente foram coletados dados de desfosforação de algumas publicações para verificação de viabilidade desse trabalho e como o modelo se mostrou eficiente, futuramente ele será testado em algumas empresas e se necessário será ajustado.

**Palavras-chave:** Desfosforação de gusa; Basicidade ótica; Fórmula de Bergman, desfosforação de aço.

### IRON DEPHOSPHORIZATION

#### Abstract

The model used as the basis for preparation of this paper was developed from the data collected in the start up of the dephosphorization plant of hot metal, provided by TECNOSULFUR S/A, located in Sete Lagoas - MG to Siderúrgica CISAM, located in Para de Minas - MG. This model predicts accurately the amount of dephosphorization agent required for the dephosphorization treatment of pig iron considering considering the final phosphorus content objectified and taking into account phosphorus, silicon and initial temperature. The objective of this study is to test this model in other reactors that have dephosphorization processes, such as steel dephosphorization in converters and electric furnaces. Initially were collected dephosphorization data of some publications for feasibility verification of this paper and how the model was eficiente so in the future it will be test in some companies and will be adjusted if necessary.

**Keywords:** Dephosphorization of pig iron; Optical Basicity; Bergman's Model, steel dephosphorization.

<sup>1</sup> Engenheiro Metalurgista, Tecnosulfur S/A, Sete Lagoas, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Metalurgista, Tecnosulfur S/A, Sete Lagoas, MG, Brasil.

## 1. INTRODUÇÃO

Devido as exigências cada vez mais rigorosas do mercado consumidor de aço, principalmente em relação a teores residuais de alguns elementos indesejáveis, e os processos de produção de aço são limitados e de custo elevados. Diante disso, as Siderúrgicas estão aprimorando seus processos de refino primário, através da utilização de matérias primas mais nobres, como o ferro gusa. Dessa maneira os produtores de ferro gusa estão investindo em processo de desfosforação de gusa. A presença do fósforo na composição do aço é considerada, na maioria das vezes, como impureza, já que em alguns casos especiais ele é adicionado em forma de elemento de liga. O fósforo tem efeito negativo nas propriedades de tenacidade e particularmente na fragilização por têmpera. 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 do manganês. Além disso, quanto mais elevado o teor de fósforo maior a segregação central, levando a uma estrutura extremamente frágil no centro da placa ou lingote [1]. Em consequência desses efeitos negativos, a procura por aços com menor teor de fósforo possível está cada vez mais comum no mercado.

## 2. OBJETIVOS DO TRABALHO

Esse trabalho é objeto de uma dissertação de mestrado com o objetivo de desenvolver um modelo matemático que possa ser utilizado nos diversos processos de desfosforação de ferro líquido.

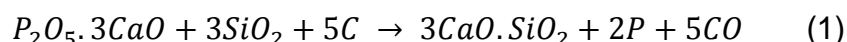
Será utilizado com o Software de termodinâmica computacional, FactSage, auxiliando nas simulações das reações de desfosforação na previsão de fósforo final e para o desenvolvimento do agente desfosforante com maior eficiência.

Será utilizado como base a contribuição técnica apresentada no 42º Seminário de Aciaria – Internacional, 15 a 18 de maio de 2011, Salvador, BA, Brasil com o Tema Desenvolvimento de Modelo Para Cálculo de Desfosforação. Esse modelo utiliza o teor de fósforo inicial, teor de fósforo final objetivado, teor de silício, basicidade ótica e a temperatura do ferro líquido para prever a quantidade de agente desfosforante serão necessários para atender o nível de fósforo final desejado.

Após a etapa de revisão bibliográfica e ajuste do modelo, serão propostos testes em alguns clientes para verificação do modelo e os dados coletados serão analisados e se necessário o modelo será ajustado.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O fósforo presente no gusa líquido é originário das matérias primas carregadas no alto forno, principalmente do minério de ferro, na forma de fosfato de cálcio (apatita), que é reduzido em presença da sílica, de acordo com a equação 1 abaixo [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 alto 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 [3]. Pois o alto forno apresenta um ambiente altamente redutor, e com isso as taxas de desfosforação são praticamente nulas e todo fósforo carregado no alto forno através das matérias primas será incorporado no ferro gusa líquido.

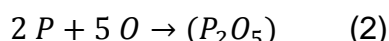
A reação de desfosforação é favorecida em ambiente oxidante e desta forma, em usinas integradas, normalmente o fósforo é retirado na etapa do refino primário, onde se tem a presença de oxigênio soprado através de lanças. Outro fator na reação de desfosforação é a basicidade, já que o óxido de cálcio será o componente fixador do óxido de fósforo na escória [4].

Visando o atendimento do mercado consumidor de aço, as usinas estão produzindo aços com teores muito baixos de fósforo e com isso o tratamento de desfosforação está sendo cada vez mais utilizado, podendo ser realizado como um pré tratamento do gusa ou no processo de refino primário do aço.

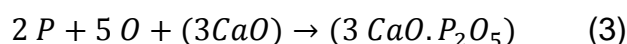
O ferro gusa líquido possui teores de silício variando entre 0,20% a 1,0% dependendo da operação do alto forno, e o silício possui mais afinidade com o oxigênio quando comparado com o fósforo e com isso a reação de desfosforação será mais eficiente quanto menor for o teor de silício no gusa tratado [4]. O ideal é que o ferro gusa esteja com o teor de silício abaixo de 0,20% em sua composição química.

### 3.1. Desfosforação de Ferro Líquido

Existem diversos tipos de tratamentos de desfosforação que permitem a redução do teor de fósforo do gusa, em carro torpedo, painéis, convertedores e fornos elétricos. A reação 2 mostra a reação básica de desfosforação, onde pode-se notar que o elemento que efetivamente realiza a desfosforação é o oxigênio [4].



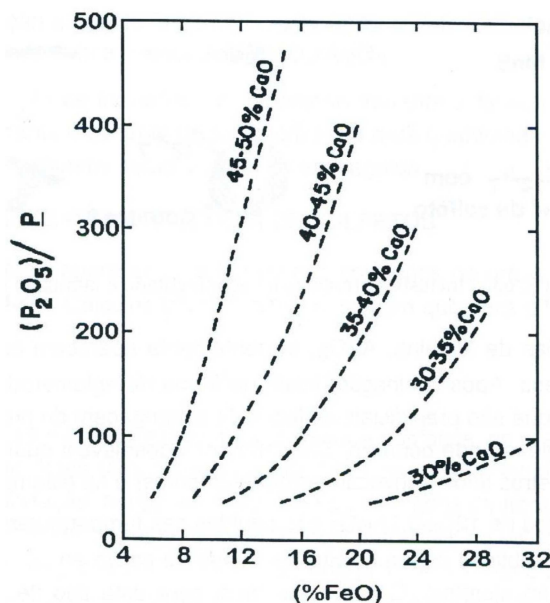
A reação 2 é uma reação instável e necessita da presença do óxido de cálcio, CaO, para estabilizar o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na escória, conforme mostrado na reação 3.



A oxidação é facilitada pela presença de uma escória básica na qual o pentóxido de fósforo 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.

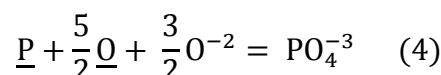
Observa-se que a fração de distribuição (%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/[%P]<sup>2</sup>, aumenta bastante com o aumento da basicidade, como também com o aumento da quantidade de FeO presente na escória, conforme mostrado na figura 2.



**Figura 2** – Evolução do  $K_p$  em função da basicidade e da oxidação da escória [2].

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.

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:

$$C_P = \frac{a_{PO_4^{-3}}}{a_P \times a_O^{5/2} \times a_{O^{-2}}^{3/2}} \quad (5)$$

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

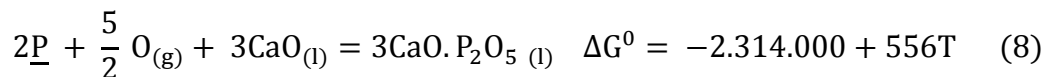
$$\frac{x_{PO_4^{-3}}}{[\%P]} = \frac{f_P \times C_P \times a_O^{5/2} \times a_{O^{-2}}^{3/2}}{\gamma_{PO_4^{-3}}} \quad (6)$$

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  $\underline{O}$ , 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, com o objetivo de manter a proporção CaO/FeO sempre próximo de 50%.

Considerando-se a equação 8 para a escorificação do fósforo [4]:



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

$$\Delta G_P^0 = -RT \ln \frac{a_{3CaO \cdot P_2O_5}}{a_{CaO}^3 \times h_P^2 \times p_{O_2}^{5/2}} \quad (9)$$

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

$$\ln \% \underline{P} = \frac{1}{2} \ln a_{3CaO \cdot P_2O_5} + \frac{\Delta G_P^0}{2RT} - \frac{5\mu_{O_2}}{4RT} - \frac{3}{2} \ln a_{CaO} - \ln f_P \quad (10)$$

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

- Presença de compostos na escória 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:  $\mu_{O_2}$  – 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].

### 3.2. 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.

Em termos microestruturais, escórias básicas são constituídas de elementos cujos raios iônicos são menores que os respectivos constituintes das escórias ácidas. Essa diferença de tamanhos resulta em diferentes graus de mobilidade entre as espécies químicas, refletindo, portanto, nas propriedades termodinâmicas e cinéticas na interface escória-banho.

As mudanças na frequência de banda de absorção associado à transação da camada 6s - 6p observado na região ultravioleta (UV) do espectro pode ser relacionado com a basicidade de um vidro ou escória. A mudança de frequência

pode ser considerada como uma medida do poder doador de elétrons e é normalmente expressa em termos de basicidade ótica ( $\Delta$ ).

Alguns valores experimentais obtidos são apresentados na Tabela 1, mas os valores das basicidades óticas de vários óxidos (denotado  $\Delta_{th}$ ) podem ser calculados a partir de eletronegatividades de Linus Pauling. Os valores para escórias podem ser derivados pelo uso da equação (11), onde n representa o número de átomos de oxigênio na molécula, por exemplo, 2 de  $\text{SiO}_2$ , 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

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

Valores experimentais não podem ser obtidos para escórias contendo óxidos de metais de transição, por exemplo,  $\text{FeO}$  e  $\text{MnO}$ , desde que estes forem fortemente absorvidos na região Ultravioleta (UV) e, conseqüentemente, alguns trabalhos utilizam eletronegatividades de Linus Pauling para obter valores de  $\Delta_{th}$  para os óxidos de metais de transição,  $\Delta_{th}(\text{FeO}) = 0,51$ ,  $\Delta_{th}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,48$ , e  $\Delta_{th}(\text{MnO}) = 0,59$ . No entanto, os outros trabalhos contestaram o uso desses valores e a capacidade sulfeto correlacionou melhor com o valor de  $\Delta_{th}(\text{FeO}) = 1,0$ , enquanto que as capacidades de fósforo se correlacionou melhor com o valor de  $\Delta_{th}(\text{FeO}) = 0,51$  [5].

**Tabela 1** – Valores calculados de basicidade ótica para alguns óxidos [5]

Oxide	Experimental values of $\Delta$				Calculated values of $\Delta_{th}$			Recommended $\Delta_{th}$
	UV shift	PAS	Molar refractivity	Curve fitting	Pauling e.n.	Electron densities	en ( $\Delta H_{298}^\circ$ )	
$\text{Li}_2\text{O}$	1.00	(1.0 – 1.25)		1.3 <sup>(c)</sup>	1.0	1.06		1.0 <sup>(c)</sup>
$\text{Na}_2\text{O}$	1.15	(1.05 – 1.33)		1.25 <sup>(c)</sup> , 1.34 <sup>(d)</sup>	1.15	1.11		1.15 <sup>(c)</sup>
$\text{K}_2\text{O}$		(1.07 – 1.39)		1.14 <sup>(d)</sup>	1.40	1.16		1.4 <sup>(e)</sup>
$\text{Rb}_2\text{O}$						1.17		
$\text{Cs}_2\text{O}$						1.18		1.7 <sup>(e)</sup>
$\text{BeO}$					0.605			
$\text{MgO}$	0.78				0.78	0.92		0.78 <sup>(e)</sup>
$\text{CaO}$	1.0				1.0	1.0		1.0
$\text{SrO}$					1.10	1.04		1.1 <sup>(e)</sup>
$\text{BaO}$	1.15				1.15	1.08		1.15 <sup>(e)</sup>
$\text{B}_2\text{O}_3$	0.42				0.42	0.42		0.42 <sup>(e)</sup>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.605				0.60	0.66		0.605 <sup>(e)</sup>
$\text{CO}_2$						0.40		
$\text{SiO}_2$	0.48					0.47		0.48 <sup>(e)</sup>
$\text{GeO}_2$						0.58		
$\text{TiO}_2$				0.61 <sup>(a)</sup> , 0.55 <sup>(b)</sup>	0.61	0.65		
$\text{VO}_2$				0.57 <sup>(b)</sup>				
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.40				0.40	0.38		0.40 <sup>(e)</sup>
$\text{As}_2\text{O}_3$						0.72		
$\text{Sb}_2\text{O}_3$						0.84		
$\text{SO}_3$					0.33	0.29		
$\text{CrO}$								
$\text{MnO}$			0.97 ± 0.1	1.21 <sup>(a)</sup>	0.59	0.95	0.87	1.0 <sup>(e)</sup>
$\text{FeO}$			0.90 ± 0.1	1.03 <sup>(a)</sup> , 0.51 <sup>(b)</sup>	0.51	0.94	0.82	1.0 <sup>(e)</sup>
$\text{CoO}$					0.475	0.93		0.95 <sup>(f)</sup>
$\text{NiO}$					0.475	0.92		0.95 <sup>(f)</sup>
$\text{CuO}$					0.43	0.89		0.9 <sup>(f)</sup>
$\text{ZnO}$	0.85		0.9 ± 0.07		0.55			0.9 <sup>(f)</sup>
$\text{CdO}$					0.51			
$\text{PbO}$					0.48		1.1	1.15
$\text{Cr}_2\text{O}_3$			0.81 ± 0.1			0.77	0.70	0.8 <sup>(f)</sup>
$\text{Fe}_2\text{O}_3$			0.80 ± 0.1	0.70	0.48	0.72	0.66	0.8 <sup>(f)</sup>
$\text{CaF}_2$					0.43, 0.67			

<sup>(a)</sup> From sulphur capacity data [24]      <sup>(d)</sup> From activity data [34]  
<sup>(b)</sup> From phosphorus capacity data [30]      <sup>(e)</sup> Recommended [28]  
<sup>(c)</sup> From viscosity data [33]      <sup>(f)</sup> By comparison with other data

### 3.2.1. Capacidade de fósforo

O conceito de basicidade ótica torna-se importante, porque através dela pode-se determinar outras propriedades da escória como: capacidade de dessulfuração, desfosforação, viscosidade, condutividade térmica e elétrica [2].

No que se refere à capacidade de desfosforação em específico, sabe-se ainda a seguinte função indicada pela equação 14, que mostra a relação entre basicidade ótica e  $\log C_p$  (definido pelas equações 12 e 13) que foi mais consistente quando o valor de  $\Delta_{th}$  (FeO) é 0,51 do que quando é 1,0.

$$\underline{P} + \frac{5}{2}\underline{O} + \frac{3}{2}O^{-2} = PO_4^{-3} \quad (12)$$

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

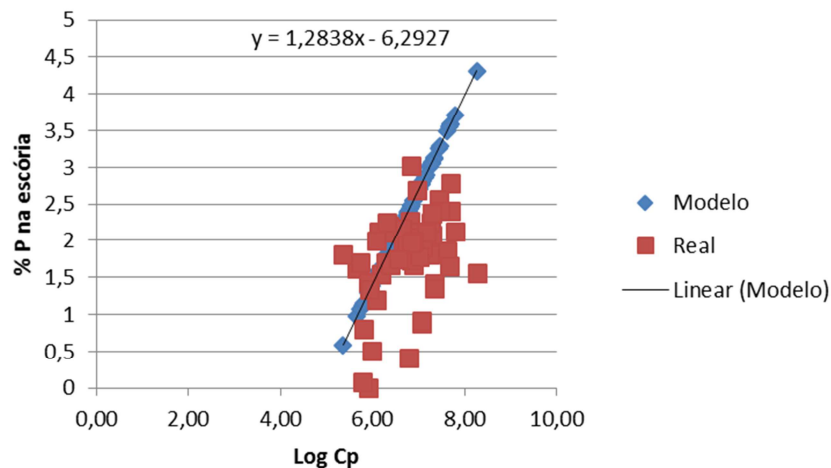
Analisando os dados experimentais para a distribuição de fósforo em termos dos íons ( $PO_4^{3-}$ ) e ( $P_2O_7^{4-}$ ) e mostrou que  $\log C_p$  para o monômero, (indicado como  $\log C_{PM}$ ) correlacionada linearmente com a basicidade ótica, onde a temperatura deve ser usada em Kelvin [5].

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

## 4. DESENVOLVIMENTO MODELO DE DESFOSFORAÇÃO

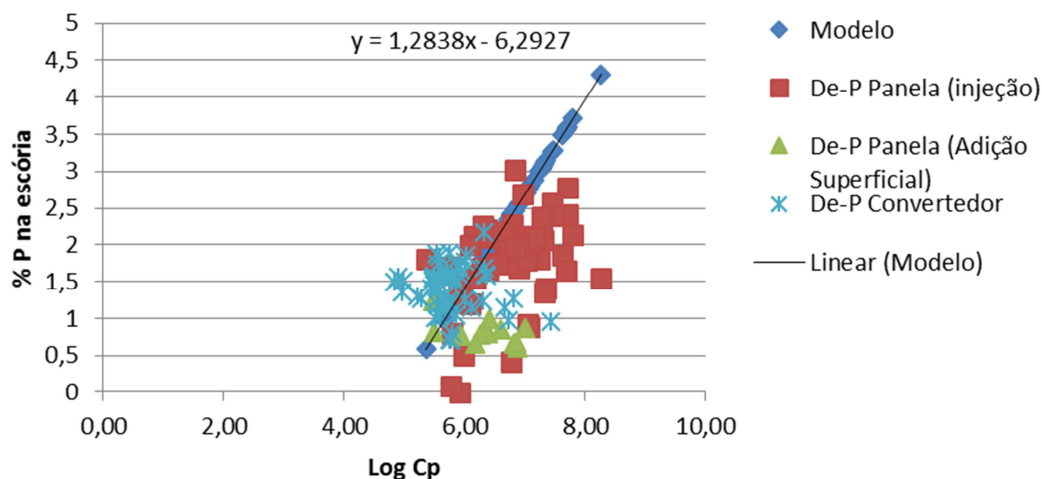
Utilizando como base a contribuição técnica apresentada no *42º Seminário de Aciaria – Internacional, 15 a 18 de maio de 2011, Salvador, BA, Brasil com o Tema Desenvolvimento de Modelo para Cálculo de Desfosforação*, que foi desenvolvido com o objetivo calcular a quantidade de agente desfosforante em relação ao fósforo final objetivado.

Esse modelo desenvolvido foi testado primeiramente em uma planta de desfosforação de gusa líquido com injeção profunda de agente desfosforante e com sopro de oxigênio superficial. Foram analisadas 6 corridas, onde não foi realizada dessiliciação e não houve remoção de escória. Com o resultado deste teste o modelo foi ajustado e os dados de acompanhamento do start up da planta de desfosforação foram utilizados para testar o modelo. A Figura 3 mostra os resultados reais obtidos com os acompanhamentos dos tratamentos na planta e também os resultados do modelo desenvolvido, confirmando que o modelo desenvolvido prevê de forma precisa a quantidade de agente desfosforante que deve ser utilizado, para um teor de fósforo final objetivado no gusa [6].



**Figura 3** – % P na escória real

Neste trabalho de 2011, foi deixado como sugestão para trabalhos futuros testar o modelo em outros reatores para verificação do modelo em situações diferentes. Com isso, esse modelo foi testado em alguns processos de desfosforação. O resultado está apresentado na figura 4.



**Figura 4** – % P na escória real

A figura 4 acima mostra, que o modelo apresenta boa correlação com os 3 processos de desfosforação utilizados inicialmente. Ainda não foi possível testar o modelo com o processo de desfosforação em Forno Elétrico a Arco pois até a data do envio do artigo a utilização dos dados ainda não tinham sido autorizados. Os dados utilizados para testar o modelo foram retirados de publicações de algumas empresas [7,8].

## 5. CONCLUSÃO

Primeiramente esse trabalho foi realizado em forma de revisão bibliográfica com o objetivo de avaliar se o modelo seria eficiente em outros reatores, após essa verificação esse modelo será testado em plantas reais em alguns clientes da Tecnosulfur abrangendo os diversos processos de desfosforação.



O modelo se mostrou eficiente e com isso será tomado como base para desenvolvimento da dissertação de mestrado conforme citado acima.

## REFERÊNCIAS

- 1 Bannenber, N.; Lachmund, H. Metallurgical procedures for achieve very low phosphorus contents. La Revue de Metallurge, CIT, Julho-Agosto, 1994.
- 2 Martins Júnior, A.. Fabricação de Escória Sintética em Fornos de Indução para uso em Aciarias. 2003. 109 folhas. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais - REDEMAT/UFOP, Ouro Preto, 2003, p. 9-11;
- 3 Rosenqvist, T.. Principles of Extractive Metallurgy. Refining Processes. Second Edition. McGraw-Hill Book Company, 1986. 506 folhas. p. 259, 357, 358;
- 4 Viana, J.F., Pré-tratamento de gusa. São Paulo: ABM Brasil, 2007
- 5 Eisenhüttenleute, V.D., Slag Atlas. 2<sup>nd</sup> Edition. 1995.
- 6 Motta, Marcus Novaes, Desenvolvimento de Modelo para o Cálculo de Desfosforação. Contribuição técnica ao 42º Seminário de Aciaria – Internacional, 15 a 18 de maio de 2011, Salvador, BA, Brasil.
- 7 Nunes, Edson Siqueira, Processo de Desfosforação do Ferro-Gusa em Panela Aplicado na Siderúrgica Ibirapu. Contribuição técnica ao 42º Seminário de Aciaria – Internacional, 15 a 18 de maio de 2011, Salvador, BA, Brasil.
- 8 Carvalho, Filipe Bueno, Dissertação de mestrado com o Tema: Redução do Teor de Fósforo dos Aços em Convertedores LD Através de Adição de Briquete. Fevereiro de 2012.