

ESTUDO DA DESFOSFORAÇÃO NO CONVERTEDOR LD DA V&M DO BRASIL¹

Leandro Peixoto Almeida²
Hélio de Rezende Manetta³
Roberto Tavares Parreiras⁴

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo estudar a desfosforação no Convertedor LD da V&M do Brasil visando atender os baixos teores de fósforo no produto final. Diversas correlações que descrevem a distribuição do fósforo entre o metal/escória foram avaliadas. Determinaram-se, por intermédio de análise de regressão linear múltipla, as variáveis regressoras que melhor explicavam a variável resposta, partição do fósforo entre o metal/escória, para a condição de operação do Convertedor LD da V&M do Brasil. Concluiu-se que a regressão linear múltipla que melhor representou às observações foi o modelo tendo como variáveis regressoras, %CaO_{esc}, %P₂O_{5esc}, %MgO_{esc}, %MnO_{esc}, %SiO_{2esc}, temperatura do banho, e como variável resposta, $\frac{(P)}{[P] \cdot (Fet)^{5/2}}$.

Palavras-chaves: convertedor LD; desfosforação; partição de fósforo.

¹ Trabalho a ser apresentado no XXXV Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais da ABM – 17 a 19 de maio de 2004 – Salvador – BA – Brasil

² Engenheiro Metalurgista, Engenheiro do Convertedor LD da V&M do Brasil SA

³ Engenheiro Metalurgista, Gerente do Setor de Pesquisa e Desenvolvimento da V&M do Brasil SA

⁴ Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EEUFMG

1 – INTRODUÇÃO

Atualmente, o processo mais adequado para a remoção do fósforo na V&M do Brasil é o Convertedor LD. Para atender a crescente necessidade de aços de baixos teores de fósforo a preços competitivos, foi desenvolvido um estudo sobre o comportamento da reação de desfosforação no Convertedor LD.

Primeiramente, por intermédio de uma revisão bibliográfica, foram estudados os aspectos termodinâmicos da desfosforação em Convertedor LD. Visando determinar a espontaneidade da reação de desfosforação, foi avaliada a energia livre de Gibbs, conforme proposto por *Fruehan*², temos que:



Com a energia livre padrão de formação do óxido P_2O_5 foi calculado a espontaneidade da reação para diversas temperaturas e atividade de P_2O_5 na escória. Sabendo que a reação é espontânea no sentido proposto quando a energia livre é negativa ($\Delta G < 0$), sendo que:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

Onde: $K = \frac{a_{P_2O_5}}{h_P^2 h_O^5}$

$$\begin{aligned} h_P &= f_P \cdot \%P & e & \log f_P = e_P^P \cdot \%P + e_P^O \cdot \%O \\ h_O &= f_O \cdot \%O & e & \log f_O = e_O^O \cdot \%O + e_O^P \cdot \%P \end{aligned}$$

De acordo com os dados termodinâmicos¹, considerou:

$$\begin{aligned} e_P^P &= 0,062 \\ e_P^O &= 0,13 \\ e_O^O &= -0,20 \\ e_O^P &= 0,07 \end{aligned}$$

A Figura 1 apresenta o resultado dos cálculos da energia livre. Pode-se observar que a reação de desfosforação é espontânea para a formação do óxido P_2O_5 quando se tem baixa temperatura e baixa atividade do P_2O_5 na escória.

Como a condição de equilíbrio químico para o fósforo muitas vezes não é alcançada, foi utilizado o método para determinação da remoção do fósforo do aço por intermédio da distribuição deste elemento entre o metal/escória. As equações de distribuição do fósforo, citadas na literatura científica, são:

$$\text{Healy}^3: \log \frac{(P)}{[P]} = \frac{22350}{T(^{\circ}C)} - 16 + 0,08\%CaO + 2,5 \log (Fe_t)$$

$$\text{Suito}^4: \log \frac{(P)}{[P] \cdot [Fe_t]^{5/2}} = 0,0720[(\%CaO) + 0,3(\%MgO) + 0,6(\%P_2O_5) + 0,6(\%MnO)] + \frac{11570}{T(^{\circ}C)} - 10,52$$

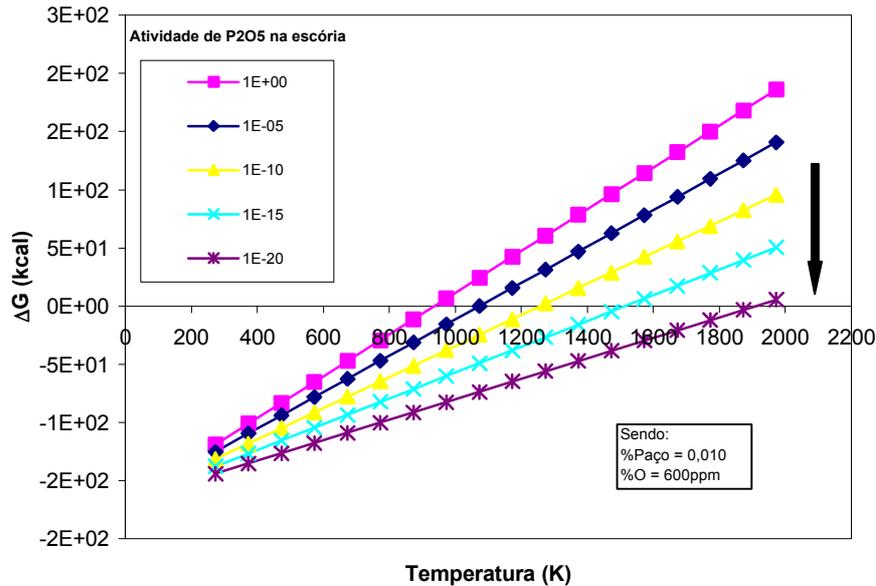


Figura 1 – Variação da energia livre em função de temperatura para diversas atividades de P_2O_5 na escória.

$$\text{Sommerville}^2: \text{Log} \frac{(P)}{[P]} = \frac{11000}{T} + 2,5 \text{Log} (\%FeO) + \frac{1}{T} [162(\%CaO) + 127,5(\%MgO) + 28,5(\%MnO)] - 6,28 \times 10^{-4} (\%SiO_2) - 10,4$$

$$\text{Turkdogan}^2: \text{Log} \frac{(P)}{[P][O]^{2,5}} = \frac{21740}{T(^{\circ}C)} - 9,87 + 0,071[(\%CaO) + (\%CaF_2) + 0,3(\%MgO)]$$

$$\text{Fruehan}^2: \text{Log} \frac{(P)}{[P] \cdot [Fe_t]^{5/2}} = 0,0720[(\%CaO) + 0,15(\%MgO) + 0,6(\%P_2O_5) + 0,6(\%MnO)] + \frac{11570}{T(^{\circ}C)} - 10,50$$

De acordo com estes modelos de partição do fósforo entre o metal/escória, em função das variáveis regressoras, observa-se que a partição é função da composição química da escória, do teor de oxidação do banho metálico e da temperatura de trabalho.

2 – METODOLOGIA

2.1 – Análise estatística

Avaliou-se a partição de fósforo entre o metal/escória por meio da análise de regressão linear múltipla, de acordo com o modelo:

$$y = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + \dots + B_kx_k + \varepsilon, \text{ em que}$$

B_0, B_1, \dots, B_k são constantes desconhecidas e ε é o erro aleatório dado pela diferença entre o valor observado y e o valor estimado pela equação $y = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + \dots + B_kx_k$.

Os parâmetros B_0, B_1, \dots, B_k foram estimados por intermédio de regressão da variável resposta em relação às variáveis regressoras adotando-se as seguintes premissas:

- Os erros são independentes e têm distribuição normal com média zero, variância desconhecida σ^2 ;
- As variáveis regressoras x_1, x_2, \dots, x_k são medidas com erro desprezível;

O critério utilizado para a seleção das variáveis regressoras a serem utilizadas no modelo de regressão linear múltipla foi à análise de multicolinearidade entre as variáveis regressoras. Essa análise de multicolinearidade fornece uma matriz de correlação entre as variáveis regressoras (Person) com determinado nível de significância (P-valor). O resultado da matriz é a existência de uma correlação entre as variáveis regressoras quando o coeficiente de correlação (r) aproxima-se dos valores -1 e +1. Havendo correlação entre as variáveis regressoras, deve-se eliminar uma das variáveis regressoras.

Os critérios adotados para a seleção do modelo que apresentava maior aderência às observações foram:

- Coeficiente de determinação (R^2 e R^2_{adj}):
 - O coeficiente de determinação fornece uma medida do quanto a variação na variável resposta está sendo explicada pelas variáveis regressoras.
- Magnitude do quadrado médio residual (s^2):
 - O quadrado médio residual determina o erro envolvido na predição da variável resposta, desejando sempre o menor valor.
- Critério preditivo conceitual (C_p):
 - O critério preditivo conceitual determina a adequabilidade do número de variáveis que foram incluídas no modelo, desejando sempre que seja um valor próximo ou menor/igual ao número de variáveis regressoras.

2.2 – Forma de operação do Convertedor LD da V&M Brasil

O Convertedor LD da V&M do Brasil possui sistema de sopro combinado, injetando argônio ou nitrogênio por intermédio de quatro refratários porosos localizados no fundo do vaso. O Convertedor LD é basculado a um ângulo de 30-40° para o carregamento da sucata e posteriormente para o carregamento do ferro gusa. Ao término do carregamento da carga metálica, o Convertedor LD é posicionado verticalmente para o início do sopro de oxigênio por intermédio de uma lança refrigerada a água. A injeção de oxigênio alcança uma vazão de aproximadamente 200Nm³/min. Os fundentes, cal calcítica, cal dolomítica e dolomita crua são adicionados aos dois, quatro e seis minutos de sopro, sendo o tempo médio de sopro em torno de 19,5 minutos. Visando o melhor acerto da temperatura de fim de sopro utiliza-se minério de ferro como refrigerante. Ao término do sopro, adota-se a prática de pós-rinsagem, chegando a uma vazão do sopro submerso de 5Nm³/min. O Convertedor LD é basculado a um ângulo de 80-90° para coletar manualmente uma amostra de aço, escória, medir a temperatura do banho metálico e o teor de oxigênio do banho metálico. As amostras de aço e escória são enviadas ao laboratório e as análises químicas são realizadas via espectrometria ótica e raios-X, respectivamente. O Convertedor LD é basculado para a posição de vazamento, transferindo o aço líquido do Convertedor LD para a panela de aço. O tempo médio do vazamento é em torno de 4,5 min. As informações das análises químicas do aço, da escória e a temperatura do banho metálico são disponibilizadas em um banco de dados da V&M do Brasil.

Os dados foram coletados no período de janeiro a outubro de 2003, chegando a um total de 618 corridas. Foram eliminados os dados em que não possuíam todas as informações necessárias e limitados nas seguintes faixas, conforme Tabela I.

Tabela I – Faixa de dados utilizados no experimento.

Faixa	T (°C)	%FeO	%CaO	%P	%SiO ₂	%MgO	%P ₂ O ₅
Mínimo	1557	12,9	27,9	0,005	3,38	5,77	1,35
Máximo	1742	50,5	56,2	0,055	20,7	13,83	4,44

Para a confecção da regressão linear múltipla, foram utilizados os seguintes dados:

- Temperatura de fim de sopro, T;
- Análise química do aço, [P];
- Análise química da escória:
 - Teor de óxido de cálcio, CaO;
 - Teor de óxido de ferro, FeO;
 - Teor de dióxido de silício, SiO₂;
 - Teor de pentóxido de fósforo, P₂O₅;
 - Teor de óxido de magnésio, MgO;
 - Teor de óxido de manganês, MnO;
 - Teor de óxido de alumínio, Al₂O₃;
 - Teor de fósforo calculado na escória, (P);
 - Teor de ferro total calculado na escória, (Fe_t).

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Análise de multicolinearidade entre as variáveis regressoras

Por intermédio de um software estatístico Minitab foram realizadas as análises estatísticas dos dados coletados. Foram estimadas as correlações entre as variáveis regressoras dos modelos propostos na literatura científica (análise de multicolinearidade), que estão apresentadas na Tabela II.

Tabela II – Valores dos coeficientes de correlação r e nível de significância p.

		Log Fe _t	1/T	CaO	SiO ₂	MnO	MgO	P ₂ O ₅
1/T	r	0,041						
	p	0,304						
CaO	r	-0,794	-0,061					
	p	0,000	0,132					
SiO ₂	r	-0,762	0,027	0,388				
	p	0,000	0,495	0,000				
MnO	r	-0,164	0,083	-0,182	0,334			
	p	0,000	0,040	0,000	0,000			
MgO	r	-0,085	-0,104	-0,013	-0,262	-0,256		
	p	0,034	0,010	0,748	0,000	0,000		
P ₂ O ₅	r	-0,535	-0,009	0,416	0,238	0,156	0,144	
	p	0,000	0,825	0,000	0,000	0,000	0,000	
Al ₂ O ₃	r	-0,257	0,070	0,017	0,384	0,168	-0,087	0,080
	p	0,000	0,081	0,668	0,000	0,000	0,030	0,045

Observa-se que existem correlações significativas (r) e com alto nível de significância (p) para as seguintes variáveis regressoras:

- $\text{CaO} \times \text{Log Fe}_t$; $\text{SiO}_2 \times \text{Log Fe}_t$; $\text{P}_2\text{O}_5 \times \text{Log Fe}_t$.

Como logaritmo do teor de ferro total na escória (Log Fe_t) é correlacionado com os teores de óxido de cálcio (CaO), óxido de silício (SiO_2) e óxido de fósforo (P_2O_5), o logaritmo do ferro total na escória (Log Fe_t) foi transposto para a variável resposta, como distribuição proposta por *Fruehan², Suito⁴*.

Para que a variável resposta não tenha influência errônea na sua estimação pelas variáveis regressoras, desconsideramos a seguinte variável, Log Fe_t .

Restando as seguintes variáveis regressoras:

- $1/T$, CaO , MgO , MnO , P_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3 .

3.2 – Coeficiente de determinação (R^2 e R^2_{adj})

Os coeficientes de determinação estão apresentados na Tabela III.

De acordo com os valores dos coeficientes de determinação, pode-se afirmar que os modelos i , k , l , m apresentaram maior aderência às observações em relação aos outros modelos propostos, ajustando melhor a condição de operação do Convertedor LD da V&M do Brasil.

Tabela III – Valores dos coeficientes de determinação (R^2 e R^2_{adj}), quadrado residual médio (s^2) e critério preditivo conceitual (C_p) para os vários tipos de modelo, tendo como variável resposta $\frac{(P)}{[P] \cdot (Fet)^{5/2}}$

Modelos	R^2	R^2_{adj}	C_p	s^2	$1/T$	CaO	SiO_2	MgO	MnO	P_2O_5	Al_2O_3
<i>a</i>	51,8	51,7	656,8	0,18435		X					
<i>b</i>	36,2	36,1	1068,0	0,21206						X	
<i>c</i>	62,9	62,8	366,7	0,16193		X				X	
<i>d</i>	61,8	61,6	396,2	0,16435		X	X				
<i>e</i>	71,1	70,9	152,5	0,14307		X	X			X	
<i>f</i>	67,7	67,5	241,9	0,15121	X	X				X	
<i>g</i>	75,2	75,1	44,6	0,13248	X	X	X			X	
<i>h</i>	71,7	71,6	136,5	0,14149		X	X	X		X	
<i>i</i>	76,3	76,1	18,3	0,12972	X	X	X	X		X	
<i>j</i>	75,4	75,2	41,6	0,13208	X	X	X		X	X	
<i>k</i>	76,7	76,5	8,7	0,12858	X	X	X	X	X	X	
<i>l</i>	76,4	76,2	18,2	0,12957	X	X	X	X		X	X
<i>m</i>	76,8	76,6	8,0	0,12840	X	X	X	X	X	X	X

3.3 – Magnitude do quadrado médio residual (s^2)

Os valores do quadrado médio residual estão na Tabela III.

De acordo com os valores encontrados, pode-se observar que não há grandes diferenças entre os modelos e que os valores encontrados para todos os modelos são muito bons.

3.4 – Critério preditivo conceitual (C_p)

Os valores do critério preditivo conceitual estão na Tabela III.

De acordo com os valores encontrados, pode-se afirmar que os modelos *k*, *m* possuem os valores mais próximos do número de variáveis regressoras.

3.5 – Melhor regressão linear múltipla para o Convertedor LD da V&M do Brasil

Os melhores modelos de regressão linear múltipla encontrado para o Convertedor LD da V&M do Brasil foram *k*, *m*. Como o modelo *m*, que inclui todas as variáveis regressoras propostas, não possuem valores significativamente superiores ao modelo *k*, decidiu-se utilizar o modelo *k* uma vez que o mesmo possui um menor número de variáveis regressoras. O modelo de regressão linear múltipla é:

$$\text{Log}\left(\frac{(P)}{[P] \cdot (Fet)^{5/2}}\right) = -7,83 + \frac{6230}{T(^{\circ}C)} + 0,0369 * CaO + 0,0232 * MgO + 0,0211 * MnO + 0,133 * P_2O_5 + 0,0290 * SiO_2$$

A Figura 2 apresenta o teor de fósforo calculado no aço utilizando o modelo de distribuição do fósforo entre o metal/escória em função do teor de fósforo analisado no laboratório.

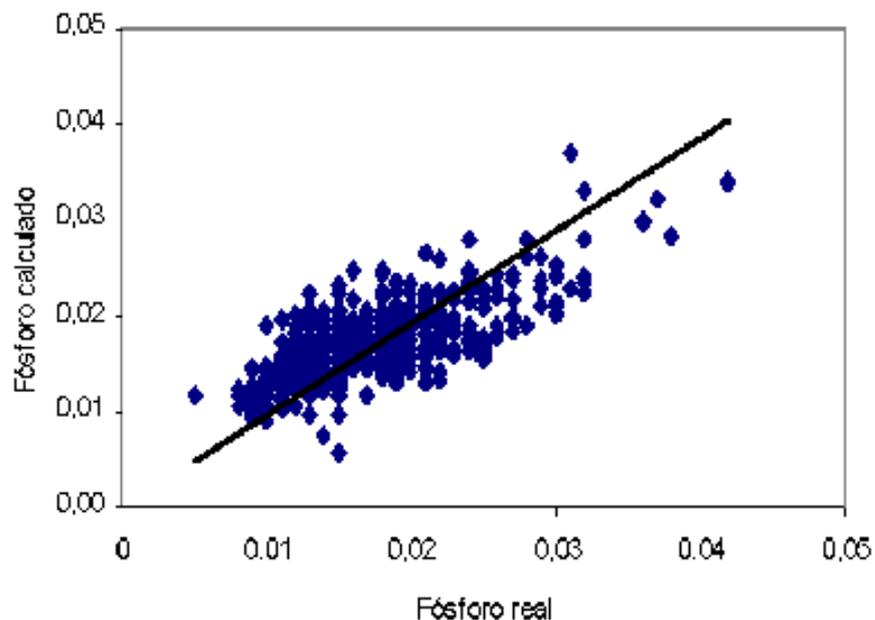


Figura 2 – Variação do teor de fósforo calculado em função do teor de fósforo real.

4 – CONCLUSÃO

Conclui-se que o modelo de regressão linear múltipla que apresentou melhor aderência aos valores de $\frac{(P)}{[P] \cdot (F_{et})^{5/2}}$ é o qual inclui as variáveis regressoras %CaO_{esc}, %P₂O_{5esc}, %MgO_{esc}, %MnO_{esc}, %SiO_{2esc} e temperatura do banho. As variáveis regressoras estão consoantes com a situação termodinâmica do processo, sendo o aumento da variável resposta (transferência do fósforo no metal para a escória) função da composição química da escória, do teor de oxidação do banho metálico e inversamente proporcional a temperatura de trabalho.

Os valores dos coeficientes de determinação múltipla, R² e R²adj foram razoáveis uma vez que os dados obtidos contêm todas as imprecisões industriais, não tendo o rigor científico necessário.

A equação de partição de fósforo entre o metal/escória para o Convertedor LD da V&M do Brasil será utilizada na determinação da composição química da escória ideal para a fabricação dos diversos tipos de aços, visando o atendimento dos teores de fósforo do aço no produto final.

5 – BIBLIOGRAFIA

- 1 – CARVALHO, J. L. R., ASSIS, P. A., CAMILO, R. D., FIGUEIRA, R. M., CAMPOS, V. F. **Dados termodinâmicos para metalurgistas**. 1. ed. Belo Horizonte: Papelaria Oficial LTDA, 1977. 392 p.
- 2 – FRUEHAN, R.J., IDE, K. **Evaluation of phosphorus reaction equilibrium in steelmaking**. Iron&Steelmaker, Iron&Steel Society, v. 29. n. 12, p. 65-70, dez. 2000.
- 3 – HEALY, G. W. **A new at phosphorus distribution**. Journal of The Iron and Steel Institute, v. 208. p. 664-668, jul. 1970.
- 4 – SUITO, H., INOUE, R. **Thermodynamic assessment of hot metal and steel dephosphorization with MnO-containing BOF slags**. ISIJ International, v. 35. n. 3, p. 258-265, 1995.

STUDY OF THE DEPHOSPHORIZATION IN THE BOF CONVERTER OF V&M DO BRASIL¹

Leandro Peixoto Almeida²
Hélio de Rezende Manetta³
Roberto Tavares Parreiras⁴

ABSTRACT

In the present paper a study of the dephosphorization in the BOF Converter of V&M do Brasil was developed. Several multiple regression equations to predict the phosphorus metal/slag distribution ratios were analyzed and the importance of the regression variables were evaluated considering the present operational practice of BOF in V&M do Brasil. The multiple regression that presented the best

results in terms of the phosphorus metal/slag distribution ratio as $\frac{(P)}{[P] \cdot (Fet)^{5/2}}$ included the following analysis: %CaO_{slag}, %P₂O₅_{slag}, %MgO_{slag}, %MnO_{slag}, %SiO₂_{slag}, temperature of metallic bath.

Key-works: BOF converter, dephosphorization, phosphorus distribution ratio.

¹ Paper submitted to the XXXV Steelmaking Seminar of ABM – May 17 to 19th of 2004 – Salvador – BA – Brazil

² Metallurgical Engineer, Engineer of BOF Converter of V&M do Brasil

³ Metallurgical Engineer, Manager of Research and Development of V&M do Brasil

⁴ Associate Professor, Metallurgical and Materials Department of EEUFMG