

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA MASSA, TEMPERATURA E METODOLOGIA DE ADIÇÃO DE MISTURAS DESFOSFORANTES NA EFICIÊNCIA DE DESFOSFORAÇÃO*

Caio Vaccari Silva¹
Anna Paula Littig Berger²
Victor Bridi Telles³
José Roberto de Oliveira⁴

Resumo

No presente trabalho foi proposto uma análise da eficiência de desfosforação de uma mistura padrão M1 e outras cinco misturas, onde foi realizada variação da massa de mistura adicionada ao sistema (60,70 e 80g), temperatura de trabalho (1350°C e 1350°C ajustada) e metodologia de adição. Os testes experimentais foram realizados a uma temperatura de 1400°C, com agitação de 450 RPM, em um forno de resistência. Para a análise das propriedades da escória, foram realizadas simulações através do *software* de termodinâmica computacional *FactSage 7.2* e análises de imagens obtidas da superfície do cadinho ao final dos experimentos no *software Quantikov*. A mistura M1 apresentou melhor desempenho do que as misturas em todas as situações estudadas, sendo observado que melhores condições experimentais foram a utilização de 70g de mistura, a uma temperatura de 1400°C, com a metodologia padrão de adição de toda a massa da mistura no início do experimento.

Palavras-chave: Desfosforação de Ferro-Gusa; Termodinâmica Computacional; Análise de imagens.

STUDY OF THE EFFECT OF MASS, TEMPERATURE AND ADDITION METHODOLOGY OF DEPHOSPHORIZATION MIXTURES ON THE EFFICIENCY OF DEPHOSPHORIZATION

Abstract

In the present work an analysis of the dephosphorizing efficiency of a standard mixture M1 and other five mixtures where the mixing mass added to the system (60,70 and 80g), temperature (1350°C and adjusted 1350°C) and addition methodology were varied. Experimental tests were carried out at a temperature of 1400°C, with constant agitation of 450 RPM in a resistance heated furnace. Simulations were also performed through computational thermodynamics software *FactSage 7.2* and analyzes of images of the surface of the crucible obtained at the end of the experiments were analyzed through the software *Quantikov*. The mixture M1 yield better efficiency than the others in all the studied situations, as it was observed that the best experimental conditions were adding 70g of the mixture, temperature of 1400°C and standard mythology addition, meaning a complete addition of the mass in the beginning of the experiment.

Keywords: Hot Metal Dephosphorization; Computational Thermodynamics; Image analysis

¹ Engenheiro Metalurgista e Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

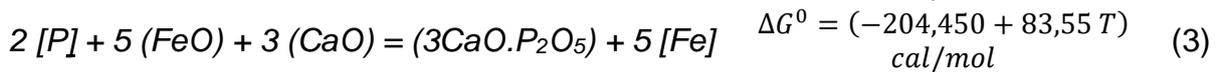
² Engenheira Metalurgista e Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

³ Doutor em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

⁴ Prof. Dr. do Instituto Federal do Espírito Santo, IFES, Professor dos cursos de graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1 INTRODUÇÃO

Segundo Turkdogan [1] a reação de desfosforação se dá através da oxidação do fósforo presente no metal pelo o oxigênio fornecido a partir do óxido de ferro presente na escória, como exposto na Equação (1), e posterior fixação do pentóxido de fósforo pela cal presente na escória, através da reação dada na Equação (3). A Equação (3) é proveniente da soma das Equações (1) e (2).



Esta reação é exotérmica e será favorecida, até certo ponto, pela diminuição da temperatura do processo. Desta forma, a reação se processa com maior eficiência termodinâmica na temperatura de pré-tratamento de ferro-gusa (1400°C).

Wei e colaboradores [2] assumem que a cinética de desfosforação é controlada pelo transporte de massa do fósforo no metal e na escória e, de maneira global, utilizam a Equação (4) para se estudar os parâmetros cinéticos associados ao processo de desfosforação.

$$-\frac{d[\%P]}{d(t)} = \frac{k' \rho A}{W} ([\%P] - [\%P]_{eq}) \quad (4)$$

Onde $-\frac{d[\%P]}{d(t)}$: taxa de desfosforação (%P/min), k' : coeficiente global de transferência de massa (m/s), ρ : a densidade do metal (kg/m³), A : área superficial (m²), W : massa do metal (kg), $[\%P]$: quantidade de fósforo em um dado tempo t e $[\%P]_{eq}$: quantidade de fósforo no equilíbrio.

Broseghini [3] e Broseghini *et. al.* [4] desenvolveram as Equações (5) e (6) para prever a eficiência de desfosforação através de um parâmetro chamado Fator de Desfosforação (FDeP), que é baseado nas propriedades termodinâmicas das escórias, como atividade do CaO, atividade do FeO e a porcentagem de líquidos e sólidos na escória. A Equação (5) é utilizada para prever a eficiência a partir das propriedades das escórias finais e a Equação (6) a partir das misturas iniciais.

$$FDeP = a_{CaO} + a_{FeO} + (N_{Liquido} - N_{Solido})x0,75 \quad (5)$$

$$FDeP = a_{CaO} + a_{FeO} + (N_{Liquido} - N_{Solido})x1,66 \quad (6)$$

Os autores determinaram que as melhores misturas desfosforantes foram aquelas que apresentaram, termodinamicamente, a maior atividade do CaO e atividade do FeO possíveis, apresentando a menor quantidade possível de sólidos.

Sampaio [5] estudou a %Peq em simulações termodinâmicas, como mostrado na Figura 1 e observou que a %Peq reduz, com o aumento da massa de mistura, até quantidades de 70 kg/t (70g/kg de ferro-gusa) e que diminuições significativas não são observadas em quantidades acima desta faixa, nem quando a massa utilizada é de 60 kg/t (60g/kg de ferro-gusa).

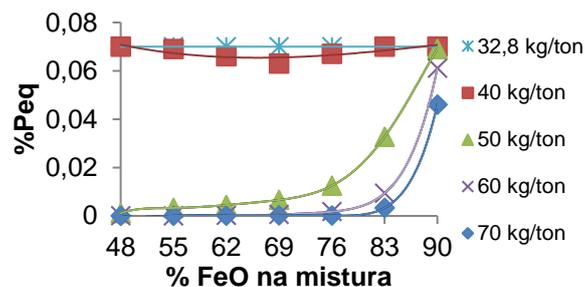


Figura 1. Variação da concentração de fósforo de equilíbrio em função da concentração de FeO e da massa da mistura a 1400°C, obtida no software FactSage 6.4

Portanto, este estudo agregou os conhecimentos obtidos através da termodinâmica computacional com testes experimentais em laboratório para desenvolver misturas desfosforantes e estudar a correlação do efeito dos principais parâmetros do processo e das propriedades das misturas desfosforantes com a eficiência de desfosforação, encontrando as melhores condições para eliminação eficiente de fósforo do ferro-gusa. Além disso, busca encontrar e validar o modelo empírico do fator de desfosforação (FDeP) para a predição da eficiência das misturas desfosforantes em testes experimentais.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

A Tabela 1 mostra as misturas estudadas e as condições operacionais utilizadas.

Tabela 1 – Composição química das misturas desfosforantes e condições operacionais propostas

Exp.	Composição (%)					Temp. (°C)	Massa (g)	Rotação (RPM)	Metodologia de Adição
	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO				
M1	60,28	37,40	1,51	0,63	0,18	1400	70	450	Padrão
M5	60,28	37,40	1,51	0,63	0,18	1400	60	450	Padrão
M6	60,28	37,40	1,51	0,63	0,18	1400	80	450	Padrão
M7	60,28	37,40	1,51	0,63	0,18	1350	70	450	Padrão
M8	61,54	36,14	1,51	0,63	0,18	1350	70	450	Padrão
M9	60,28	37,40	1,51	0,63	0,18	60,28	70	450	Em Duas Etapas

A mistura M8, especialmente, teve suas propriedades termodinâmicas ajustadas para que se comportasse inicialmente, a 1350°C, da mesma maneira que a mistura M1 se comporta a 1400°C. Esse procedimento visa averiguar o comportamento de uma mistura desfosforante com as mesmas propriedades termodinâmicas em diferentes temperaturas.

A mistura M9, entretanto, apresenta uma metodologia de adição alternativa, onde 50g de mistura foram adicionados inicialmente, seguindo o procedimento que será descrito no item 2.1.2 e as 20g restantes foram adicionadas aos 6 minutos de experimento.

O ferro-gusa utilizado no estudo foi fornecido pela ArcelorMittal Tubarão. Devido as dimensões e peso dos tarugos de ferro-gusa recebidos, foi realizada uma fusão e lingotamento prévio deste ferro-gusa, visando sua homogeneização e adequação ao tamanho necessário para os experimentos. O ferro-gusa lingotado foi então fracionado em pedaços menores, com composição química e massa adequados para sua utilização em cadinhos com capacidade para 1kg de material. A composição química deste material é fornecida na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química do ferro-gusa

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Fe
(%)	4,41	0,30	0,22	0,06	0,052	94,94

2.1.2 Metodologia dos testes experimentais

Inicialmente o cadinho vazio foi pré-aquecido em uma mufla até 300°C. Ao chegar nessa temperatura, este foi carregado com aproximadamente 1kg de ferro-gusa e inserido no forno de resistência a 1400°C. O teste foi iniciado com a injeção do gás argônio a fim de manter a atmosfera interna do forno inerte, evitando a oxidação do metal. O ferro-gusa, nas condições supracitadas, leva aproximadamente 40 minutos para fundir totalmente. Após constatada a completa fusão, foi retirada uma amostra inicial do metal (utilizando-se um amostrador a vácuo) a fim de analisar a composição química inicial do mesmo. A Figura 1 mostra uma foto do forno utilizado nos testes.

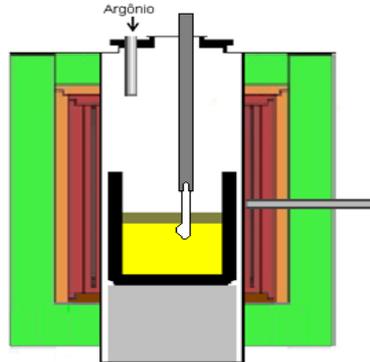


Figura 2. Forno de Resistência utilizado durante os testes.

Após a retirada da amostra inicial, foi iniciado o processo de adição da mistura desfosforante ao banho de ferro-gusa. A adição é realizada com o auxílio de um funil acoplado a um tubo de aço inoxidável e esse processo consiste primeiramente na adição de toda a massa de Fe_2O_3 e parte do CaO . Essa massa reagiu com o ferro-gusa por 1 minuto e 30 segundos, visando que este Fe_2O_3 se torne totalmente FeO e a escória se apresente totalmente líquida. Após esse tempo, a massa restante de CaO e dos outros reagentes (Al_2O_3 , MgO e SiO_2) foi adicionada e a mistura reagiu em estado estacionário por 30 segundos. Após esse processo de adição, a agitação foi iniciada. A agitação, feita em 450RPM foi realizada durante todo o experimento, exceto durante os períodos de amostragem. Importante salientar que esta é a metodologia convencionalmente empregada nos experimentos, e que a mistura M9 apresenta uma variação deste procedimento.

Durante os experimentos, a agitação foi desligada e o metal foi amostrado cinco vezes, nos tempos 0, 3, 6, 9, 15 e 20 minutos, totalizando 7 amostragens por experimento. As amostragens foram realizadas com amostradores à vácuo de quartzo. Ao ser introduzido no interior do banho metálico a parte inferior destes amostradores se rompem e sugam o metal para o interior do amostrador.

Estes amostradores são inseridos em hastes longas de aço inoxidável, possibilitando uma amostragem segura e confiável.

2.1.3 Análise Química

Ao final dos 20 minutos de experimento, os testes foram finalizados e as amostras retiradas em todos os tempos foram enviadas para análise química no Laboratório de Ensaios e Análises em Materiais – LAMAT CETEF em Minas Gerais. O carbono e o enxofre foram analisados através do método de combustão direta infravermelho e os demais elementos foram analisados através do método de espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado (ICP). Após o recebimento dos resultados das análises químicas, foi calculada a eficiência de cada processo, segundo a Equação (1).

$$\eta(\%) = \frac{[\%P]_{inicial} - [\%P]_{final}}{[\%P]_{inicial}} \times 100 \quad (1)$$

Onde $[\%P]_{inicial}$ é a porcentagem inicial de fósforo no ferro-gusa e $[\%P]_{final}$ é a porcentagem final de fósforo do experimento.

2.1.4 Análise termodinâmica computacional

A análise termodinâmica computacional das misturas iniciais e das escórias finais utilizou o *software FactSage 7.2*, utilizando os bancos de dados FToxid e FTmisc. O sub-banco de dados utilizado foi o SlagA. A simulação consistiu na determinação das propriedades termodinâmicas destes experimentos em cada uma dessas etapas, na temperatura de trabalho proposta (1400°C). Nessas simulações foram determinadas as fases formadas, fração de fase líquida e sólida, teor de fósforo de equilíbrio, a atividade do CaO e FeO na mistura inicial e na escória final e a viscosidade das escórias. Os resultados obtidos pela termodinâmica computacional permitiram avaliar a capacidade de remoção de fósforo das escórias do ponto de vista termodinâmico, de modo a melhorar a validade dos resultados experimentais. As misturas sempre foram comparadas com a mistura padrão M1 e entre si, nas análises termodinâmicas, cálculo dos fatores de desfosforação (FDeP) e análise de imagens. Portanto, as análises foram: M1 – M5 – M6, M1 – M7 – M8 e M1 – M9.

2.1.5 Cálculo do Fator de Desfosforação (FDeP)

O fator de desfosforação é calculado através da atividade do CaO (a_{CaO}), atividade do FeO (a_{FeO}), fração molar de líquido ($N_{Líquido}$) e fração molar do sólido ($N_{Sólido}$). Essas propriedades termodinâmicas, obtidas segundo o item 2.1.4, são utilizadas nas Equações (5) e (6) propostas por Broseghini [3] e Broseghini *et. al.* [4].

$$FDeP = a_{CaO} + a_{FeO} + (N_{Líquido} - N_{Sólido}) \times 0,75 \quad (5)$$

$$FDeP = a_{CaO} + a_{FeO} + (N_{Líquido} - N_{Sólido}) \times 1,66 \quad (6)$$

2.1.6 Análise das imagens das misturas desfosforantes

Ao final dos experimentos, uma imagem da superfície do cadinho foi obtida utilizando-se uma câmera convencional, a uma altura de aproximadamente 1m de altura com zoom de 2x. A análise das imagens obtidas utilizou o *software Quantikov*. Esse *software* é capaz de estimar o tamanho e a área total ocupada pelas partículas da escória através da diferença de cor entre os pixels de imagens binárias geradas a partir das imagens obtidas originalmente com a câmera convencional. Esses resultados serão utilizados para avaliar a aglomeração das partículas e a distribuição da área ocupada pela escória nestes experimentos. Essa análise buscou avaliar, até certo ponto, o componente cinético que exerce influência no resultado final da eficiência das escórias de desfosforação.

2.2 Resultados e Discussão

2.2.1 Resultados experimentais para os testes com variação da massa de mistura adicionada (M1-M5-M6)

Na Tabela 3, mostra-se o resultado da análise química do fósforo em todos os tempos de amostragem, de acordo com a metodologia exposta previamente, e a eficiência do processo.

Tabela 3 - Resultados da análise química do fósforo das amostras em todos os tempos propostos

Exp.	Elemento	Inicial (0)	3	6	9	15	20	$\eta(\%)$
M1	P	0.060	0.034	0.029	0.024	0.021	0.020	67.40
M5	P	0.060	0.042	0.039	0.040	0.040	0.041	32.28
M6	P	0.060	0.038	0.028	0.025	0.026	0.021	64.65

A mistura desfosforante M1, apresentou melhor eficiência de desfosforação entre todos os experimentos estudados (67,40%), seguido pela mistura M6 (65,65%) e M5 (32,28%). Este resultado indica que a diminuição ou o aumento da massa de mistura adicionada ou afeta negativamente ou praticamente não altera a eficiência de desfosforação. Este resultado está alinhado ao encontrado termodinamicamente por Sampaio [5]. A Figura 2 (A) mostra o comportamento do fósforo ao longo do tempo de experimento e Figura 2 (B) mostra este mesmo comportamento em termos de %P/%P0.

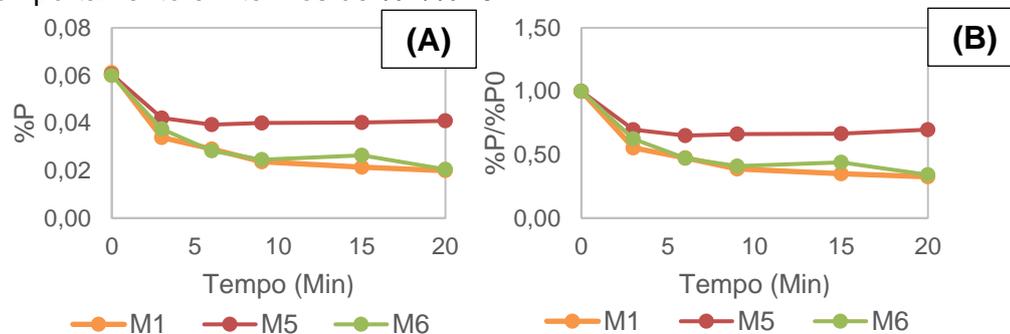


Figura 2. Comportamento do fósforo ao longo do tempo dos experimentos M1, M5 e M6. Em (A) %P x Min em (B) %P/%P0 x Min

Essa melhor eficiência encontrada para a mistura M1, mostrada na Figura 2, pode ser explicada pelas melhores propriedades termodinâmicas e cinéticas que esta mistura possivelmente apresenta durante todo o tempo de processo. É notável o comportamento assintótico das curvas de desfosforação, onde há uma diminuição acentuada da porcentagem de fósforo até aproximadamente 6min de experimento e uma diminuição lenta até 20min de experimento. As propriedades termodinâmicas das misturas foram mais bem avaliadas na análise termodinâmica computacional.

2.2.2 Análise termodinâmica computacional para os testes com variação da massa de mistura adicionada (M1-M5-M6)

As misturas desfosforantes estudadas tiveram suas propriedades termodinâmicas avaliadas utilizando-se simulações termodinâmicas computacionais no *software FactSage 7.2*, a uma temperatura de 1400°C. Os resultados encontrados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultado do tratamento termodinâmico computacional inicial

Exp.	aCaO	aFeO	Sólidos Formados (%)		%Líqu	%Sól	%P _{eq}	Viscosidade (Poise)	η(%)
			CaO	Fe					
M1	1,000	0,385	100,0%	0,00%	99,57	0,43	1,94E-4	0,228	67,40
M5	1,000	0,385	100,0%	0,00%	99,74	0,26	2,23E-4	0,228	32,28
M6	1,000	0,383	100,0%	0,00%	99,65	0,35	1,57E-4	0,228	64,65

Como esperado pela termodinâmica clássica, a variação da quantidade de massa no sistema (M5 e M6) não altera a aCaO nem a aFeO, visto que mantém a proporção original CaO/FeO da mistura M1. O regime de formação de sólidos e a viscosidade também se mantém inalterados, visto que em todas as situações só há formação de CaO sólido. Entretanto, a formação é proporcional a quantidade de massa adicionada ao sistema. A mistura M6, portanto, apresenta maior formação de sólidos que a M1 e M5, respectivamente. A partir das propriedades obtidas na Tabela 4 e da Equação (3) foram calculados os FDeP para cada uma das misturas. Esse resultado é mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados obtidos para o cálculo do FDeP para as misturas iniciais

Exp.	FDeP	η(%)
------	------	------

M1	3,03	67,40
M5	3,03	32,28
M6	3,03	64,65

Notadamente, é possível avaliar que a Equação (3) não apresentou sensibilidade suficiente para o caso onde é variada a massa de mistura, visto que o valor do FDeP foi o mesmo para diferentes eficiências. Dessa forma não há justificativa para o cálculo ou a plotagem do gráfico FDeP x Eficiência de desfosforação, neste caso.

2.2.5 Análise de imagem para os testes experimentais com variação da massa de mistura adicionada (M1-M5-M6)

A análise de imagens é essencial para complementar e buscar o entendimento de parte dos efeitos cinéticos que ocorrem durante os experimentos de desfosforação. As misturas M1, M5 e M6 tiveram suas imagens superficiais analisadas no *software Quantikov*. As Figuras 6 (A), (B), (C), mostram as imagens originais cortadas no tamanho do diâmetro do cadinho.

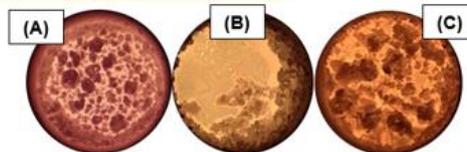


Figura 6. Imagens M1 (A), M5 (B) e M6 (C) originais, cortadas no diâmetro do cadinho.

Observou-se visualmente que houve maior aglomeração e maior adesão de escória nas paredes do cadinho na imagem obtida para a mistura M5 (B) do que nas misturas M1 (A) e M6 (C). Esse comportamento, se deve possivelmente a menor quantidade, em massa, de escória, que aumenta a mobilidade desta e cria maior adesão nas paredes do cadinho, devido a característica viscosa que esta apresenta. Embora visualmente a mistura M6 (C) se apresente de forma semelhante a mistura M1 (A), com uma boa distribuição pela superfície do ferro-gusa, é visível que há maior aglomeração das partículas. A Figura 7 mostra as imagens tratadas pelo *Quantikov* e a Tabela 12 mostra os resultados encontrados pela análise de imagens.

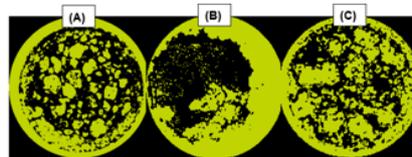


Figura 7. Imagens M1 (A), M5 (B) e M6 (C) tratadas pelo *software Quantikov*.

Tabela 12 – Resultados da análise de imagens dos experimentos estudados

Exp.	Área Total (mm ²)	Área Média (mm ²)	Diâmetro Médio (mm)	η (%)
M1	2174,1	5,75	2,70	67,40
M5	2320,1	8,92	3,37	32,28
M6	2263,3	19,854	5,02	64,65

O diâmetro médio das partículas, afeta a área superficial efetiva para a reação, visto que partículas maiores e aglomeradas apresentam áreas menores do que partículas menores com melhor distribuição de tamanho. Esse parâmetro, afeta a Equação (4), estudada por Wei e colaboradores [2], apresentada previamente na introdução deste trabalho.

$$-\frac{d[\%P]}{d(t)} = \frac{k' \rho A}{W} ([\%P] - [\%P]_{eq}) \quad (4)$$

É notável, através da análise da Tabela 12, que há uma relação direta de crescimento ou na eficiência de desfosforação em relação a área média ou ao diâmetro médio obtido entre as misturas M1, M5 e M6. A medida que se aumenta ou se abaixa a massa de mistura utilizada, aumenta-se a aglomeração e se diminui a eficiência do processo. Isso ocorre na

mistura M6 devido a maior aglomeração causada pelo excesso de massa utilizado e na mistura M5 devido a maior mobilidade da escória, que por se tratar de uma escória viscosa, acaba por aderir nas paredes do cadinho e se aglomerar.

2.2.7 Resultados experimentais para os testes com variação da temperatura (M1-M7-M8)

Na Tabela 13, mostra-se o resultado da análise química do fósforo em todos os tempos de amostragem, de acordo com a metodologia exposta previamente, e a eficiência do processo.

Tabela 13 - Resultados da análise química do fósforo das amostras em todos os tempos propostos

Exp.	Elemento	Inicial (0)	3	6	9	15	20	η (%)
M1	P	0.060	0.034	0.029	0.024	0.021	0.020	67.40
M7	P	0.060	0.049	0.046	0.044	0.041	0.038	38.85
M8	P	0.060	0.049	0.045	0.037	0.036	0.034	45.19

A mistura desfosforante M1, apresentou melhor eficiência de desfosforação entre todos os experimentos estudados (67,40%), seguido pela mistura M8 (45,19%) e M7 (38,85%). Este resultado indica que a diminuição da temperatura de trabalho, mesmo mantendo as propriedades iniciais da mistura M1 (experimento M8), afetou negativamente a eficiência de desfosforação. A Figura 8 (A) mostra o comportamento do fósforo ao longo do tempo de experimento e Figura 8 (B) mostra este mesmo comportamento em termos de %P/%P0.

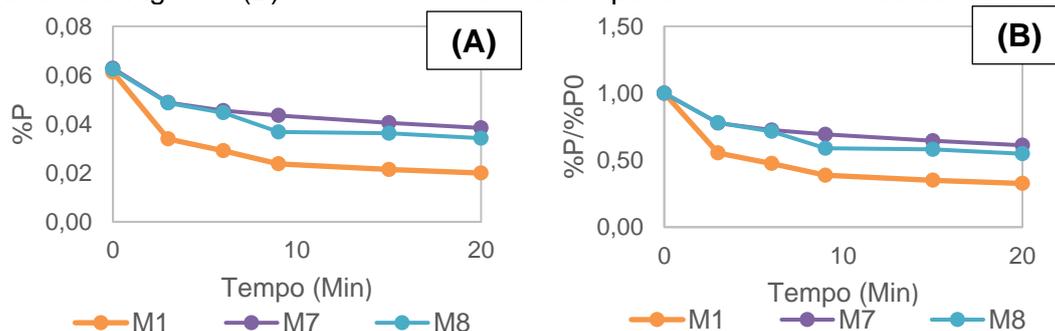


Figura 8. Comportamento do fósforo ao longo do tempo dos experimentos M1, M7 e M8. Em (A) %P x Min em (B) %P/%P0 x Min

Os resultados obtidos na Figura 8, corroboram o estudado por Hino e colaboradores [6] que apontam que o aumento de temperatura de trabalho, até certo ponto, além de promover maior redução do FeO e maior fornecimento de oxigênio, também diminui a formação de fases sólidas que dificultam a reação de desfosforação e diminuem sua eficiência. As fases sólidas formadas serão melhores estudadas na análise termodinâmica computacional.

2.2.8 Análise termodinâmica computacional inicial para os testes experimentais com variação da temperatura (M1-M7-M8)

As misturas desfosforantes estudadas tiveram suas propriedades termodinâmicas avaliadas utilizando-se simulações termodinâmicas computacionais no *software FactSage 7.2*, a temperaturas de 1400°C e 1350°C. Os resultados encontrados são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultado do tratamento termodinâmico computacional inicial

Exp.	aCaO	aFeO	Sólidos Formados (%)		%Liq	%Sól	%P _{eq}	Viscosidade (Poise)	η (%)
			CaO	Fe					
M1	1,000	0,385	100,0%	0,00%	99,57	0,43	1,94E-4	0,228	67,40
M7	1,000	0,412	100,0%	0,00%	97,67	2,33	1,22E-4	0,269	38,85
M8	1,000	0,385	100,0%	0,00%	99,57	0,43	1,10E-4	0,268	45,19

Visivelmente, há um aumento na quantidade de sólidos formados quando a temperatura é diminuída de 1400°C para 1350°C, sem o ajuste das propriedades aplicada a mistura M8. Notadamente, os sólidos formados não se alteram e permanecem sendo composto somente por CaO sólido, não alterando também a atividade do CaO. Há alterações na atividade do FeO e na %P_{eq}, entretanto não são de relevância para análise termodinâmica destas escórias. É notável que a viscosidade aumenta quando a temperatura de trabalho é reduzida para 1350°C, mesmo quando as propriedades termodinâmicas foram projetadas para serem semelhantes. Esse resultado é exposto por Lopes [7], que mostrou que a redução da temperatura de trabalho do processo de desfosforação gera escórias mais viscosas em todas as frações molares de CaO. A partir das propriedades obtidas na Tabela 14 e da Equação (3) foram calculados os FDeP para cada umas das misturas. Esse resultado é mostrado na Tabela 15. Os resultados da Tabela 15 foram plotados nos gráficos mostrados na Figuras 9.

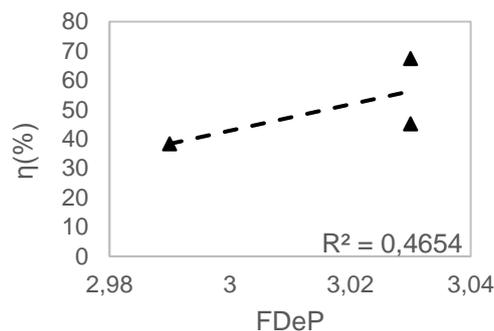


Figura 9. Gráfico obtido entre o FDeP e a eficiência de desfosforação para as misturas iniciais onde foi variada a temperatura de processo

Avaliando a Figura 9, o coeficiente de determinação, $R^2 = 0,4699$, indica que o modelo proposto pela Equação (3) também não se ajusta adequadamente aos dados colhidos para a variação a temperatura de trabalho das misturas iniciais e que, portanto, mostra falhas ao prever a eficiência dos experimentos de desfosforação. Uma das falhas, por exemplo, é apresentar dois valores de FDeP iguais para duas eficiências de desfosforação diferentes. Os resultados serão melhores avaliados através da análise de imagens realizada pelo *software Quantikov*.

2.2.10 Análise de imagens para os testes experimentais com variação da temperatura (M1-M7-M8)

Novamente, a análise de imagens foi utilizada para complementar e buscar o entendimento de parte dos efeitos cinéticos que ocorrem durante os experimentos de desfosforação. As misturas M1, M7 e M8 tiveram suas imagens superficiais analisadas no *software Quantikov*. As Figuras 12 (A), (B) e (C) mostram as imagens originais cortadas no tamanho do diâmetro do cadinho.

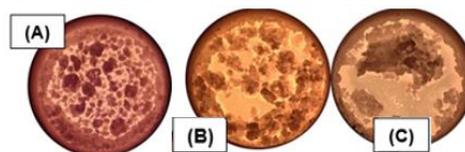


Figura 12. Imagens M1 (A), M7 (B) e M8 (C) originais, cortadas no diâmetro do cadinho.

A aglomeração dos sólidos formados aumenta progressivamente nas misturas M7 (B) e M8 (C). Essa aglomeração pode ser causada pela maior formação de sólidos decorrente da diminuição de temperatura de trabalho para 1350°C e pela dificuldade na manutenção das

propriedades da escória apresentada pela mistura M8. A Figura 13 mostra as imagens tratadas pelo *Quantikov* e a Tabela 22 mostra os resultados encontrados pela análise de imagens.

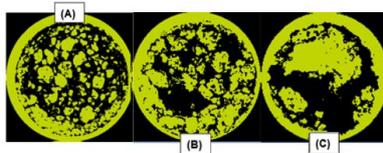


Figura 13. Imagens M1 (A), M7 (B) e M8 (C) tratadas pelo *software Quantikov*.

As misturas M1, M7 e M8, também apresentam uma relação direta de diminuição da eficiência de desfosforação à medida que a aglomeração das partículas é aumentada. Essa aglomeração pode ser explicada pela diminuição da temperatura de processo para 1350°C, que gera maior formação de sólidos e maior facilidade de aglomeração. Além disso, a mistura M8 não foi capaz de manter as propriedades da mistura M1 durante todo o experimento e, portanto, não obteve os mesmos resultados obtidos por esta.

Tabela 22 – Resultados da análise de imagens dos experimentos estudados

Exp.	Área Total (mm ²)	Área Média (mm ²)	Diâmetro Médio (mm)	η (%)
M1	2174,1	5,75	2,70	67,40
M7	2263,2	44,16	7,49	38,85
M8	2340,9	22,63	5,36	45,19

2.2.11 Resultados experimentais para os testes experimentais com variação da metodologia de adição (M1-M9)

Na Tabela 23, mostra-se o resultado da análise química do fósforo em todos os tempos de amostragem, de acordo com a metodologia exposta previamente, e a eficiência do processo.

Tabela 23 - Resultados da análise química do fósforo das amostras em todos os tempos propostos

Exp.	Elemento	Inicial (0)	3	6	9	15	20	η(%)
M1	P	0.060	0.034	0.029	0.024	0.021	0.020	67,40
M9	P	0.060	0.051	0.046	0.040	0.039	0.036	40,43

A Tabela 23 mostra a diminuição na eficiência de desfosforação de 67,40% para 40,43%, quando é utilizada a metodologia de adição proposta para a mistura P70BM1. Esse resultado provavelmente se deve ao fato do processo de desfosforação apresentar sua maior eficiência e maior formação da escória até aproximadamente 6 a 9 min de experimento, melhor mostrado pela Figura 14 (A), que mostra o comportamento do fósforo ao longo do tempo de experimento e Figura 14 (B), que mostra este mesmo comportamento em termos de %P/%P0.

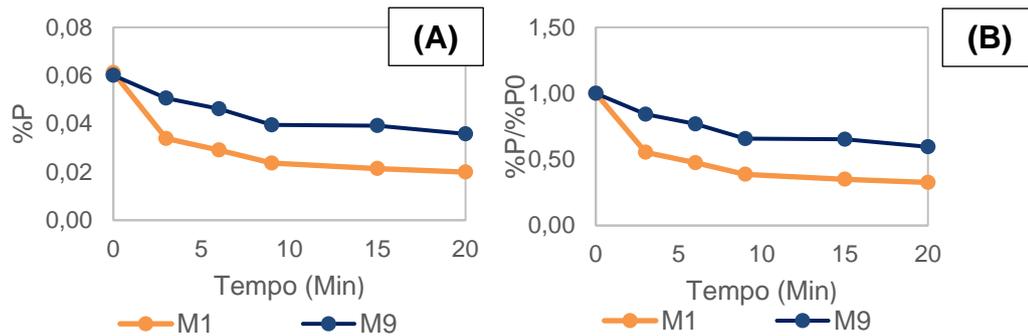


Figura 14. Comportamento do fósforo ao longo do tempo de experimento. Em (A) %P x Min em (B) %P/%P0 x Min

Estas curvas condizem com o obtido por Broseghini [3] que determinou que 90% do processo de desfosforação ocorre até o 10º minuto do experimento. Como a metodologia propôs uma adição de 20g de mistura aos 6min de experimento, é possível que a maior parte do processo e formação da escória tenha sido realizada antes da adição, tornando esta ineficiente, visto que terá dificuldade de reagir e de se integrar ao processo.

Devido as características do experimento, não foi possível a realização da análise termodinâmica computacional da mistura M9, portanto, a análise de imagens foi novamente utilizada como determinante do motivo da baixa eficiência de desfosforação, quando comparada com a mistura M1.

2.2.12 Análise de imagem para os testes experimentais com variação da metodologia de adição (M1-M9)

As misturas M1 e M9 tiveram suas imagens superficiais analisadas no *software Quantikov*. As Figuras 15 (A) e (B) mostram as imagens originais cortadas no tamanho do diâmetro do cadinho.



Figura 15. Imagens M1 (A) e M9 (B) originais, cortadas no diâmetro do cadinho.

Finalmente, há maior aglomeração das partículas na mistura M9 (B) do que na mistura M1 (A). Essa aglomeração pode ser causada pela adição de 20g de mistura aos 6min de experimento. Neste momento a escória encontra-se praticamente formada, portanto, uma nova adição pode fomentar a formação de maiores aglomerados, visto que esta nova massa de mistura adicionada pode aderir a escória viscosa já formada. A Figura 16 mostra as imagens tratadas pelo *Quantikov* e a Tabela 23 mostra os resultados encontrados pela análise de imagens.

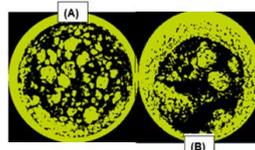


Figura 16. Imagens M1 (A) e M8 (B) tratadas pelo *software Quantikov*.

Tabela 23 – Resultados da análise de imagens dos experimentos estudados

Exp.	Área Total (mm ²)	Área Média (mm ²)	Diâmetro Médio (mm)	η (%)
M1	2174,1	5,75	2,70	67,40
M9	2338,6	16,70	4,61	40,43

Finalmente, a mistura M9 também apresenta maior aglomeração do que a mistura M1, apresentando também menor eficiência de desfosforação. Esse resultado indica que a adição intermediária de 20g aos 6min não foi capaz de aumentar a eficiência do processo. Esse resultado se dá, possivelmente, pelo fato de a escória já estar completamente formada nesse momento do experimento e quando foi adicionada uma nova quantidade de massa ao sistema, essa não reagiu de maneira adequada e se aglomerou, como evidenciando na Tabela 23.

3 CONCLUSÃO

Os resultados apontam mistura que a mistura padrão M1, que utiliza 70g de mistura, 1400°C de temperatura de processo e é adicionada de maneira integral no início do experimento apresentou maior eficiência de desfosforação, visto que as alterações propostas para esse parâmetro não trouxeram melhorias na eficiência de desfosforação. As misturas M5 e M6, que apresentavam 60g e 80g de mistura respectivamente, não foram mais eficientes experimentalmente e mostraram maior aglomeração das partículas no *software Quantikov*. As misturas M7 e M8 mostraram que a diminuição da temperatura para 1350°C, mesmo com propriedades ajustadas, diminui a eficiência de desfosforação, visto que altera o regime de formação de sólidos e aumenta a aglomeração das partículas da escória. Por fim, a metodologia empregada na mistura M9 não se mostrou mais eficiente do que a mostrada pela mistura M1, indicando que a adição integral da massa de mistura no início do experimento ainda é a melhor metodologia a ser empregada.

Além disso, foi possível confirmar que as Equações (5) e (6), para o cálculo do Fator de Desfosforação (FDeP), precisam de ajustes para serem utilizadas na predição da eficiência das misturas desfosforantes quando é variada a massa de mistura, temperatura do processo ou metodologia de adição, visto que a eficiência e o FDeP apresentaram não apresentaram coeficientes de determinação próximos a unidade.

A análise de imagens, nestes casos, se mostrou essencial e permitiu a avaliação e o entendimento da aglomeração das partículas da escória (visual e através do *software Quantikov*) e se apresentou como principal fonte de informações no sentido de buscar determinar o impacto da aglomeração na eficiência de desfosforação. Praticamente todas as conclusões expostas neste artigo tiveram como base informações extraídas das análises de imagens realizadas e do cálculo do diâmetro médio das partículas.

É relevante notar que a diminuição do diâmetro da partícula acarreta partículas de menor volume e, conseqüentemente, menor massa. Essa constatação parte da suposição que há uma distribuição uniforme da densidade da escória ao longo destas. Essa menor massa por partícula é refletida numa maior massa líquida de escória no banho, o que aumenta a eficiência do processo de desfosforação.

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de mestrado e ao PROPEMM pelo fornecimento técnico e laboratorial.

REFERÊNCIAS

- 1 TURKDOGAN, E. T. Fundamentals of steelmaking. London: The Institute of Materials, 1996. 345p.
- 2 WEI, P. et al. Kinetics of phosphorus transfer between iron oxide containing slag and molten iron of high carbon concentration under Ar-O₂ atmosphere. ISIJ International, v. 33, p. 479-487, 1993.

- 3 BROSEGHINI, F. C. Utilização de termodinâmica computacional no estudo da desfosforação de ferro-gusa por escórias do sistema CaO-FeO. 2015. 106 f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Instituto Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2015.
- 4 BROSEGHINI, F. C.; OLIVEIRA, H. C., SOARES, S. G.; Grillo, F. F., OLIVEIRA, J. R. Evaluating the hot metal dephosphorization efficiency of different synthetic slags using phosphorus partition ratio, phosphate capacity and computational thermodynamics. REM – Revista Escola de Minas. V. 71 - nº 2, 2018
- 5 SAMPAIO, R. A. Utilização da termodinâmica clássica e computacional no estudo das etapas de dessiliciação, desfosforação e dessulfuração do ferro-gusa em seu pré-tratamento. 2014. 149f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória. 2014.
- 6 HINO, Y.; KIKUCHI, N.; NABESHINA, S.; TAKEUCHI, S. Effect of iron oxide feeding rate and hot metal temperature on dephosphorization rate in torpedo car. ISIJ International, 827-834, 2005.
- 7 LOPES, J. M. G. Estudo comparativo entre os efeitos da adição de Fluorita e sodalita nefelínica nas propriedades da escória do refino primário dos aços. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.