

UTILIZAÇÃO DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL NO ESTUDO DA DESFOSFORAÇÃO DO FERRO-GUSA¹

Edson Siqueira Nunes²
Raphael de Alcantara Sampaio²
Felipe Fardin Grillo³
Sayd Farage David²
José Roberto de Oliveira⁴

Resumo

Devido às influências deletérias do fósforo sobre as propriedades do aço e os teores cada vez mais altos de fósforo no minério, a remoção do mesmo através do processo de desfosforação do ferro-gusa ganha cada vez mais importância. Este trabalho tem como objetivo a utilização da termodinâmica computacional no estudo da desfosforação do ferro-gusa devido a este processo apresentar melhores condições termodinâmicas que a desfosforação do aço. Com a utilização dos *softwares* de termodinâmica computacional, foi determinado o teor de fósforo de equilíbrio no metal, bem como as fases presentes, a temperatura de fusão e a quantidade de líquido que cada mistura possui no processo. Além disso, foi estudada a melhor relação entre a massa de mistura desfosforante e a massa de ferro-gusa utilizada no processo. A termodinâmica computacional mostrou-se uma ferramenta útil no estudo da desfosforação do ferro-gusa.

Palavras-chave: Pré-tratamento de ferro-gusa; Desfosforação; Termodinâmica computacional.

USE OF THE COMPUTATIONAL THERMODYNAMIC ON THE DEPHOSPHORIZATION OF HOT METAL

Abstract

Due to deleterious influences of the phosphorus about the properties of the steel and the higher contents of phosphorus in the ore, the removals of phosphorus by dephosphorization process has more importance. The objective of this paper is using the computational thermodynamic in the study of the hot metal dephosphorization due to this process has better thermodynamic conditions that the steel dephosphorization. By using of thermodynamic computational software, it was determined the equilibrium phosphorus content in the hot metal, as well as the present phases, melting temperature and liquid quantity contained in each mixture. Moreover, it was studied the better relation between the mixture mass and the hot metal mass using in the process. The computational thermodynamic is a useful tool in the study of the hot metal dephosphorization.

Key words: Hot metal pretreatment; Dephosphorization; Computational thermodynamic.

¹ Contribuição técnica ao 44º Seminário de Aciaria – Internacional, 26 a 29 de maio de 2013, Araxá, MG, Brasil.

² Engenheiro Químico, Mestrando em Engenharia Metalúrgica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PROPEMM), Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Brasil.

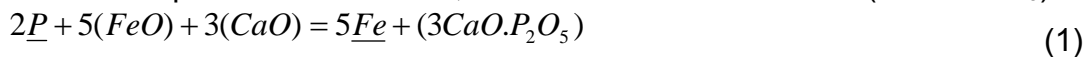
³ Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Doutorando em Engenharia Metalúrgica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, Brasil.

⁴ Prof. Dr., graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Inúmeras empresas têm adotado a desfosforação prévia do ferro-gusa, uma vez que o mesmo apresenta condições termodinâmicas favoráveis à reação. A desfosforação prévia do ferro-gusa pode ser realizada na panela de transferência de gusa ou no carro torpedo. A Siderúrgica Ibirajuba, a qual contribuiu para a realização dos testes presentes neste trabalho, realiza o pré-tratamento de gusa na panela através de injeção de mistura à base de CaO e FeO e sopro de gás oxigênio pelo topo.

Turkdogan⁽¹⁾ e Heally⁽²⁾ mostraram que a oxidação do fósforo pode ocorrer mediante a reação entre o fósforo dissolvido no metal e o oxigênio fornecido pelo óxido de ferro presente na escória. O pentóxido de fósforo formado é fixado na escória através do CaO presente na mistura, formando o fosfato tricálcio ($3CaO.P_2O_5$).



$$\Delta G^\circ = -204450 + 83,55.T (J/mol) \quad (2)$$

A partir da energia livre padrão, pode-se observar que a reação é favorecida por baixas temperaturas, fato esse que influencia positivamente a desfosforação do ferro-gusa, uma vez que o mesmo apresenta temperaturas baixas com relação ao aço.

A avaliação termodinâmica da eficiência de desfosforação de uma mistura desfosforante é feita mediante os seguintes parâmetros: basicidade ótica (Λ), capacidade de fosfato (C_P), coeficiente de partição (L_P) e coeficiente de atividade do P_2O_5 ($\gamma_{P_2O_5}$).

A basicidade ótica é uma medida comparativa, tendo como padrão a variação na frequência do CaO. Sosinsky e Sommerville⁽³⁾ calcularam e tabelaram os valores de basicidade ótica para alguns elementos, quais são CaO = 1; MgO = 0,78; SiO₂ = 0,48; Al₂O₃ = 0,61; P₂O₅ = 0,40; FeO = 0,51.

Young⁽⁴⁾ definiu a capacidade de fosfato como sendo a capacidade de a escória absorver o fósforo. E, além disso, o autor desenvolveu através do método da regressão múltipla uma relação entre C_P , Λ e a composição química da escória.

$$\log C_P = -18,184 + 35,84\Lambda - 22,35\Lambda^2 + \frac{22930\Lambda}{T} - 0,06257 \cdot (\%FeO) - 0,4256 \cdot (\%MnO) + 0,359 \cdot (\%P_2O_5)^{0,3} \quad (3)$$

O coeficiente de partição é um parâmetro que exprime a relação entre a concentração de fósforo na escória ($\%P_{eq.}$) e no banho metálico [$\%P_{eq.}$] mediante o equilíbrio termodinâmico. Existem vários modelos para o coeficiente de partição do fósforo. Suito⁽⁵⁾ desenvolveu um modelo para estimar o coeficiente de partição do fósforo no processo de desfosforação de ferro-gusa.

$$\log \left\{ \frac{(\%P)}{[\%P]} \right\} = 0,072 \{ (\%CaO) + 0,3 \cdot (\%MgO) \} + 2,5 \cdot \log(\%T.Fe) + \frac{11570}{T} - 10,52 \quad (4)$$

E, conforme mencionado, é necessária a determinação da concentração de equilíbrio no metal, a qual pode ser obtida a partir de um balanço de massa no sistema.⁽⁶⁾

$$[\%P_{eq}] = \frac{[\%P_0] + \left(\frac{W_s}{W_M}\right) \cdot (\%P_0)}{1 + L_P \cdot \left(\frac{W_s}{W_M}\right)} \quad (5)$$

Onde $[\%P_0]$ é a concentração de fósforo inicial no banho, $(\%P_0)$ é a concentração de fósforo inicial na escória, W_s é o peso da escória e W_M é o peso do metal.

A remoção do fósforo do metal e a consequente fixação do óxido formado na escória dependem da atividade do P_2O_5 na escória, a qual é função da composição química e temperatura.⁽⁷⁾ Turkdogan e Pearson⁽⁸⁾ obtiveram uma relação empírica que descreve a variação do coeficiente de atividade do P_2O_5 com a temperatura e composição da escória.

$$\log(\gamma_{P_2O_5}) = -1,12 \cdot (22 \cdot N_{CaO} + 15 \cdot N_{MgO} + 13 \cdot N_{MnO} + 12 \cdot N_{FeO} - 2 \cdot N_{SiO_2}) - \frac{42000}{T} + 23,58 \quad (6)$$

Onde N_i é a fração molar do componente i na escória.

Portanto, este trabalho visa o estudo termodinâmico da desfosforação do ferro-gusa mediante utilização de mistura desfosforante a base de cal dolomítica e minério de ferro. E, como a composição química da mistura é constante, a avaliação será feita mediante variação da massa de mistura adicionada ao banho metálico.

Tendo em vista o fato de que os parâmetros termodinâmicos clássicos descritos anteriormente levam em consideração apenas a composição química da mistura, desconsiderando a massa adicionada, tornou-se necessário a utilização de *softwares* de termodinâmica computacional no presente trabalho com a finalidade de determinar a concentração de fósforo de equilíbrio, a temperatura de fusão e as fases presentes na escória mediante variação na quantidade de massa de mistura adicionada ao metal.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Procedimento Experimental

A realização dos testes foi feita na área operacional da Siderúrgica Ibirapu com o apoio da equipe de colaboradores da empresa.

A Siderúrgica Ibirapu contribuiu com a disponibilização dos colaboradores da empresa e concessão de todo material a ser utilizados nos testes, como o ferro-gusa, as misturas desfosforantes, amostradores, análises químicas e medidores de temperatura. A Tabela 1 mostra a composição química inicial do ferro-gusa e a massa de mistura adicionada por tonelada de metal. Já a Tabela 2 mostra a composição química inicial da mistura.

Tabela 1. Composição química inicial do ferro-gusa e massa de mistura adicionada

Corrida	%Si	%Mn	%P	%S	%C	Massa de mistura/Massa de ferro-gusa (kg/ton)
1	0,22	0,066	0,076	0,019	4,37	64,80
2	0,2	0,06	0,074	0,014	4,35	63,00
3	0,18	0,064	0,077	0,017	4,38	59,00
4	0,14	0,053	0,073	0,019	4,32	42,60
5	0,16	0,06	0,07	0,022	4,39	38,20
6	0,1	0,065	0,076	0,017	4,36	32,00

Tabela 2. Composição química inicial da mistura

Composição Inicial (%)	
FeO	55,47
CaO	26,38
MgO	9,94
Al ₂ O ₃	2,15
SiO ₂	5,69
P ₂ O ₅	0,37

Inicialmente o ferro-gusa líquido que sai do alto forno é carregado na panela simultaneamente com a mistura desfosforante. Durante o carregamento, gás nitrogênio é soprado pelo fundo da panela. Depois de carregada, a panela é coberta com uma coifa, o sopro de N₂ é cessado e então gás oxigênio é soprado pelo topo durante aproximadamente 8 minutos. O tempo total de reação dentro da panela é de 15 minutos.

Durante os testes, foram retiradas amostras do ferro-gusa no canal de corrida do alto forno, antes de iniciado o sopro de oxigênio e após o término do sopro de oxigênio. A medição de temperatura também foi realizada nestes períodos de amostragem da corrida. Tal medição foi realizada através de um termômetro de imersão e a temperatura média foi de 1.380°C.

A determinação da concentração inicial e final do ferro-gusa mediante as amostras recolhidas foi realizada através de análise química feita pela própria Siderúrgica Ibirapu.

2.2 Simulações de Termodinâmica Computacional

Mediante as composições químicas da mistura desfosforante e do ferro-gusa fornecida pela Siderúrgica Ibirapu, foram realizadas simulações termodinâmicas no FactSage a fim de identificar as variáveis no equilíbrio termodinâmico, quais são a concentração de fósforo de equilíbrio no metal, as fases presentes e quantidade de líquido na escória de equilíbrio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 mostra o rendimento obtido nos testes industriais mediante a quantidade de mistura desfosforante injetada no banho metálico, bem como a concentração de fósforo de equilíbrio obtida através do modelo presente na literatura e do FactSage.

Tabela 3. Massa de mistura adicionada, rendimento e concentração de fósforo de equilíbrio.

Corrida	Massa de mistura/Massa de ferro-gusa (kg/ton)	Rendimento (%)	%P _{eq.} (Modelo)	%P _{eq.} (FactSage)
1	64,80	69,75	$2,92 \cdot 10^{-4}$	$6,12 \cdot 10^{-5}$
2	63,00	63,50	$2,95 \cdot 10^{-4}$	$5,45 \cdot 10^{-5}$
3	59,00	64,95	$3,20 \cdot 10^{-4}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$
4	42,60	67,15	$3,97 \cdot 10^{-4}$	$7,64 \cdot 10^{-5}$
5	38,20	61,40	$4,20 \cdot 10^{-4}$	$9,34 \cdot 10^{-5}$
6	32,00	60,50	$5,24 \cdot 10^{-4}$	$9,82 \cdot 10^{-5}$

Observa-se a partir da Tabela 3 que a concentração de equilíbrio a partir do FactSage é uma ordem de grandeza menor que àquela obtida a partir do modelo da literatura. E, de acordo com os resultados encontrados para a concentração de fósforo de equilíbrio, pode-se concluir que termodinamicamente, quanto maior a massa de mistura adicionada, menor a concentração de fósforo de equilíbrio no metal. A Figura 1 mostra tal efeito.

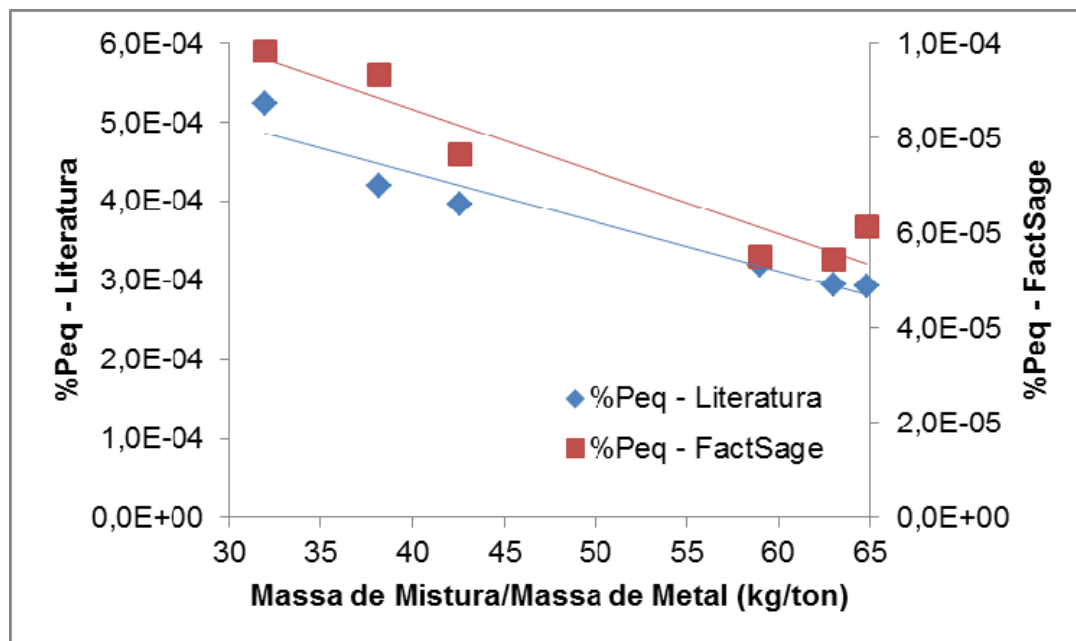


Figura 1. Relação entre a massa de mistura adicionada e %P_{eq.} no metal.

Entretanto, no processo real existem limitações que impedem que a reação de desfosforação atinja o equilíbrio. Como exemplo, pode-se destacar que o teste no qual foi utilizado 42 kg de mistura por tonelada de ferro-gusa (corrida 4) apresentou um rendimento próximo aquele obtido para o teste que foi utilizado 69 kg de mistura por tonelada de ferro-gusa (corrida 1). A diferença nos resultados encontrados pode estar atrelada a composição química inicial do ferro-gusa ou as fases formadas na escória.

A fim de determinar a influência dos constituintes da escória sobre a capacidade desfosforante da mesma, foi realizado um balanço de massa no sistema para prever a composição da escória ao final do processo. O resultado obtido através do balanço de massa foi comparado com a concentração de equilíbrio da escória obtida nas simulações do FactSage. A Figura 2 mostra a concentração da escória via balanço de massa e via FactSage (equilíbrio).

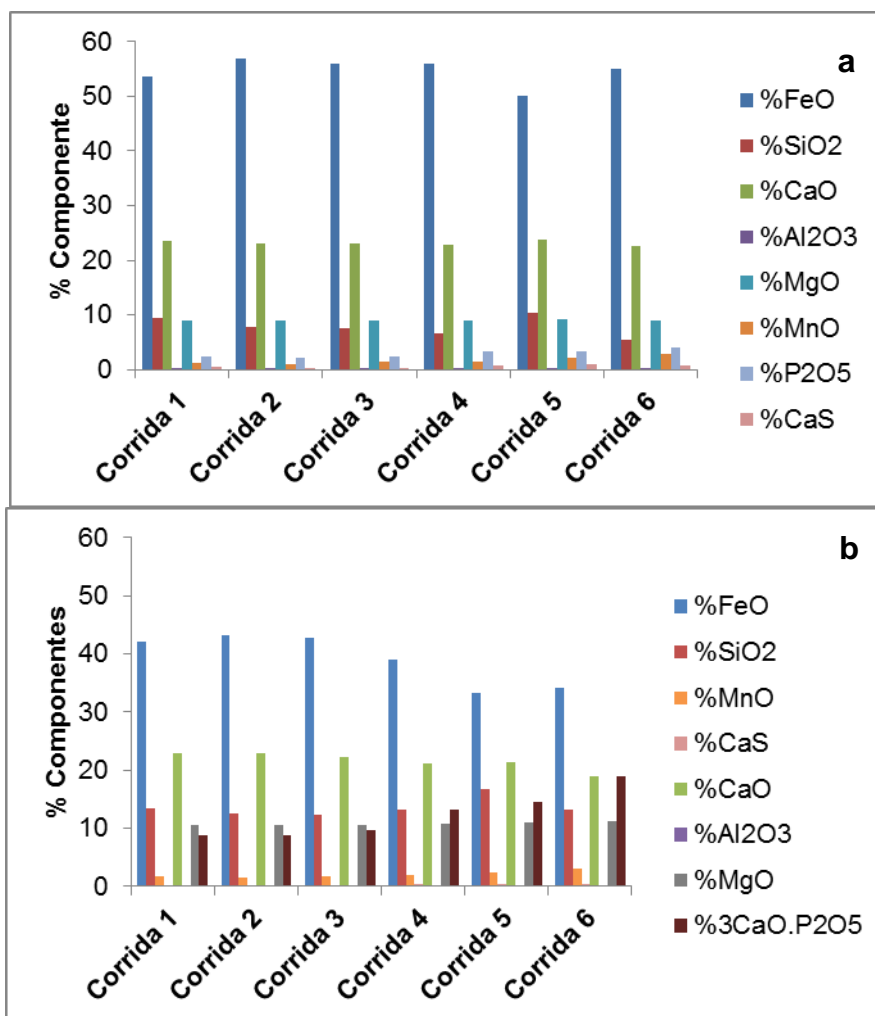


Figura 2. (a) Composição química da escória final via balanço de massa; e (b) composição química da escória de equilíbrio via FactSage.

A partir da figura acima, observa-se certa coerência entre os dados encontrados a partir do balanço de massa e àqueles obtidos através do FactSage. Além disso, é de se esperar que a concentração de FeO, por exemplo, seja menor no equilíbrio uma vez que a concentração de equilíbrio do fósforo no metal é menor do que aquela obtida no processo real. O FactSage também contribui para a determinação da fração de líquido e sólido presente na escória. A Tabela 4 mostra estes dados.

Tabela 4. Fração de líquido e sólido na escória de equilíbrio.

Corrida	% Líquido	% Sólido
1	90,0	10,0
2	89,5	10,5
3	89,0	11,0
4	86,5	13,5
5	87,0	13,0
6	82,5	17,5

A partir dos dados da tabela acima, e àqueles presentes na Tabela 3, observa-se que quanto maior a quantidade de mistura adicionada, maior será a concentração de FeO na escória (Figura 2b) e, conseqüentemente, maior será a fração de escória

líquida formada no processo. A influência da massa de mistura adicionada sobre estes parâmetros pode ser mais bem visualizada através da Figura 3.

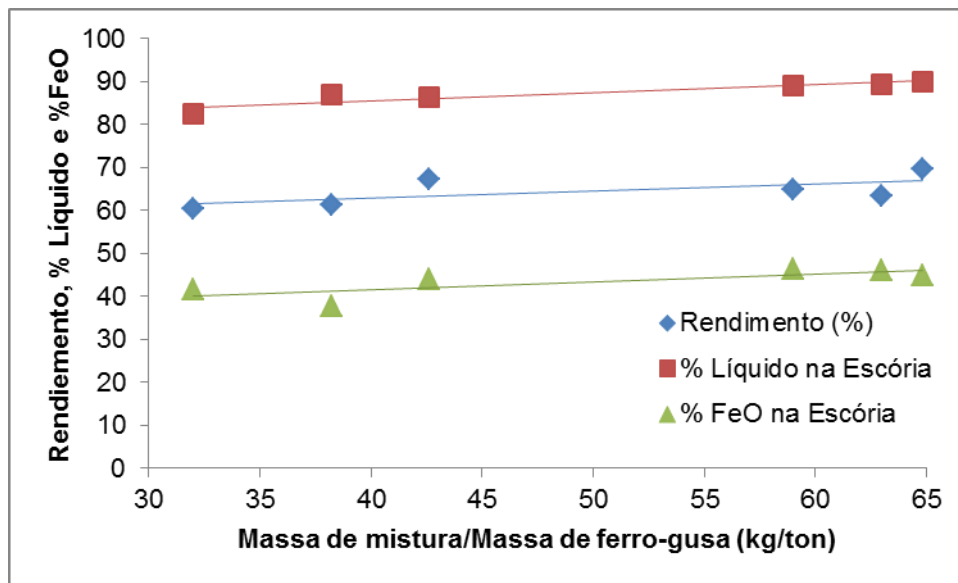


Figura 3. Influência da massa de mistura sobre a composição da escória e o rendimento da desfosforação.

O efeito da concentração de FeO sobre a quantidade de líquido da escória está de acordo com o que Zhang et al. ⁽⁹⁾ encontraram em seus estudos. De acordo com ele, para uma dada fração molar de óxido metálico, a capacidade de o óxido diminuir a viscosidade está na seguinte ordem: FeO>MnO>CaO>MgO. E, como a reação de desfosforação ocorre na interface metal-escória líquida, é esperado que a maior fração de líquido na escória contribua para um maior rendimento de desfosforação, conforme observado na figura acima.

4 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

- neste estudo sobre desfosforação de ferro-gusa utilizando mistura desfosforante à base de cal dolomítica e minério de ferro, os parâmetros termodinâmicos clássicos não contribuem de maneira objetiva para a determinação da capacidade desfosforante da mistura;
- a corrida em que foi adicionada a maior quantidade de mistura (corrida 1) foi aquela que apresentou maior rendimento desfosforante, 69,75%;
- a concentração de fósforo de equilíbrio obtida a partir do modelo da literatura e mediante o FactSage possuíram boa concordância e, observou-se que à medida que se aumenta a massa de mistura adicionada ao banho, a concentração de fósforo de equilíbrio diminui;
- as misturas que apresentaram maior fração de escória líquida, tiveram também maior rendimento desfosforante; e
- o FactSage se mostrou útil no estudo da desfosforação do ferro-gusa, uma vez que os resultados obtidos a partir de tal *software* apresentaram convergência com aqueles encontrados na literatura.

Agradecimentos

A Capes pela bolsa de mestrado e a Siderúrgica Ibirapu pelo apoio técnico na realização dos testes industriais.

REFERÊNCIAS

- 1 TURKDOGAN, E.T. Fundamentals of Steelmaking. 1. ed. London: The Institute of Materials, 1996. 331p.
- 2 HEALY, G. A New Look at Phosphorus Distribution. Journal of the Iron and Steel Institute, n. 6, v. 208, p. 664-668, 1970.
- 3 SOSINSKY, D.J.; SOMMERVILLE, I. D. The Composition and Temperature Dependence of the Sulfide Capacity of Metallurgical Slags. Metallurgical Transactions B, v. 17B, p. 331-337, 1986.
- 4 YOUNG, R. W. Use of the optical basicity concept for determining phosphorus and sulphur slag/metal partitions. London: British Steel, 1991.
- 5 SUITO, H.; INOUE, R. Behavior of Phosphorus Transfer from CaO-FeO-P₂O₅(-SiO₂) Slag to CaO Particles. ISIJ International, n. 2, v. 46, p. 180-187, 2006.
- 6 CAMPOS, V. F. Curso sobre pré-refino de Ferro-Gusa. 1 ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1984, 31p.
- 7 BASU, S.; LAHIRI, A. K.; SEETHARAMAN, S.A. Model for Activity Coefficient of P₂O₅ in BOF Slag and Phosphorus Distribution between Liquid Steel and Slag. ISIJ, n. 8, v. 47, p. 1236-1238, 2007.
- 8 TURKDOGAN, E. T.; PEARSON, J. Journal of the Iron and Steel Institute, v. 175, p. 398, 1953.
- 9 ZHANG, G.; CHOU, K.; XUE, Q.; MILLS, K. Modeling Viscosities of CaO-MgO-FeO-MnO-SiO₂ Molten Slags. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 43B. p. 64-72, 2012.