

# UTILIZAÇÃO DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL NO ESTUDO DA DESSILICIAÇÃO DO FERRO-GUSA<sup>1</sup>

Raphael de Alcantara Sampaio<sup>2</sup>  
Felipe Fardin Grillo<sup>3</sup>  
SaydFarage David<sup>4</sup>  
José Roberto de Oliveira<sup>5</sup>

## Resumo

Dependendo das etapas de pré-tratamento que o ferro-gusa irá ser submetido, a dessiliciação pode ser uma operação que permitirá obter melhores resultados neste processo. Este trabalho utiliza a termodinâmica computacional para estudar a etapa de dessiliciação e sua influência nas etapas de dessulfuração e desfosforação. Através da utilização do Programa ThermoCalc, foram calculadas as diferentes quantidades de fonte de FeO que devem ser adicionadas para atingir diferentes concentrações de silício no ferro-gusa. Além disso, foram determinadas a temperatura final do processo e o teor de oxigênio em equilíbrio no ferro-gusa. A termodinâmica computacional mostrou-se uma ferramenta útil no estudo na dessiliciação de ferro-gusa.

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

## USE OF THE COMPUTATIONAL THERMODYNAMIC ON THE DESILICONIZATION OF HOT METAL

### Abstract

According to steps of pretreatment that the hot metal will be submitted, the desiliconization can be a process that it will permit to get better results. This paper use the computational thermodynamic to study the desiliconization step and its influence about the desulphurization and dephosphorization steps. Using the ThermoCalc software, it was calculating the quantity of source of FeO necessary to be added to the hot metal to reach different concentrations of silicon in the hot metal. Moreover, it was determined the final temperature of process and the equilibrium content of oxygen in the hot metal. The computational thermodynamic was a useful tool at study of the hot metal desiliconization.

**Key words:** Hot metal pretreatment; Desiliconization; Computational thermodynamic.

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

<sup>2</sup> Engenheiro Químico e Mestrando em Engenharia Metalúrgica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PROPEMM, IFES, Vitória, ES.

<sup>3</sup> Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais e Doutorando em Engenharia Metalúrgica da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, SP;

<sup>4</sup> Engenheiro Metalúrgico e Mestrando em Engenharia Metalúrgica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PROPEMM, IFES, Vitória, ES.

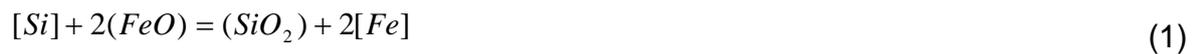
<sup>5</sup> Engenheiro Metalúrgico. Prof. Dr. do Instituto Federal do Espírito Santo, IFES, dos cursos de graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Vitória, ES.

# 1 INTRODUÇÃO

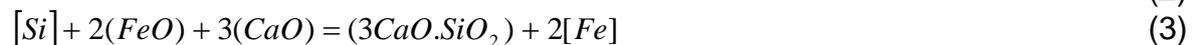
O silício tem influência significativa sobre as demais etapas de pré-tratamento e refino do ferro-gusa, principalmente na desfosforação, uma vez que o mesmo possui grande afinidade pelo oxigênio e, portanto, oxida antes do fósforo. Sendo assim, torna-se necessário a remoção prévia do silício do metal a fim de realizar as demais etapas de refino do aço com maior eficiência e estabilidade.

Várias empresas têm realizado a etapa de remoção prévia do silício do ferro-gusa. A NKK Steel realiza a dessiliciação na panela de transferência através da injeção de gás oxigênio e mistura contendo minério de ferro.<sup>(1)</sup> A Kawasaki Steel dessilicia o ferro-gusa no canal de corrida do alto forno mediante injeção de mistura contendo poeira sinterizada (fonte de oxigênio) e carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>).<sup>(2)</sup> A Nippon Steel realiza a dessiliciação de acordo com o layout das plantas da empresa, sendo que tal processo é realizado no canal de corrida ou no carro torpedo ou no convertedor LD.<sup>(3,4)</sup>

Narita, Makino e Matsumoto<sup>(5)</sup> mostraram que a taxa de oxidação de silício é controlada pela taxa de fornecimento de oxigênio, seja ele na forma sólida ou gasosa. A maioria dos processos de dessiliciação do ferro-gusa utiliza misturas à base de CaO e FeO (minério de ferro ou carepa). As reações mediante a injeção de misturas dessilicantes é mostrada a seguir:<sup>(6,7)</sup>



$$\Delta G^\circ = -356020 + 130,47.T(J/mol) \quad (2)$$



$$\Delta G^\circ = -128400 - 1,9.T(J/mol) \quad (4)$$

Onde os elementos entre colchetes estão presentes no metal e os elementos entre parênteses estão contidos na escória.

Observa-se a partir da energia livre padrão das reações acima que a oxidação do silício é favorecida por baixas temperaturas, fato esse existente no ferro-gusa com relação ao refino do aço no convertedor LD. Além disso, vários autores<sup>(8-10)</sup> relataram que a desfosforação é favorecida para níveis baixos de silício no ferro-gusa e a redução de fósforo só ocorre quando a concentração de silício atinge níveis em torno de 0,15%, confirmando o benefício de remover tal impureza previamente.

Outro fator que limita o estudo termodinâmico da dessiliciação é o fato de não existirem modelos termodinâmicos clássicos presentes na literatura que objetivam estudar o comportamento da concentração de silício mediante injeção de mistura dessilicante sobre o banho metálico. Sendo assim, os *softwares* de termodinâmica computacional serão utilizados com a finalidade de realizar este estudo termodinâmico e, principalmente, avaliar a capacidade dessilicante das misturas a serem utilizados neste trabalho.

Portanto, este trabalho visa a utilização dos *softwares* de termodinâmica computacional no estudo da dessiliciação do ferro-gusa e a influencia deste processo sobre as etapas de desfosforação e dessulfuração, através da análise da influência do teor de silício sobre a desfosforação e a influência do teor de oxigênio dissolvido sobre a dessulfuração. Além disso, será realizado um balanço energético no sistema através do FactSage a fim de determinar a temperatura atingida após o processo de dessiliciação.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Mediante a reação de oxidação do silício apresentada na equação 1, foi calculada a quantidade de FeO necessária para reduzir a concentração de silício de 0,5 para 0,15% no ferro-gusa. Mediante este cálculo, foram propostas as seguintes situações: 1: Adição da quantidade estequiométrica de fonte de FeO ao ferro-gusa; 2: Adição de mistura contendo a quantidade estequiométrica de fonte de FeO e 20% de fonte de CaO; 3: Adição do dobro da quantidade estequiométrica de fonte de FeO ao ferro-gusa; 4: Adição de mistura contendo o dobro da quantidade estequiométrica de fonte de FeO e 20% de fonte de CaO.

A massa de ferro-gusa considerada nas simulações foi de 1 tonelada e a Tabela 1 mostra a composição química inicial considerada. Já a Tabela 2 mostra as misturas consideradas em cada simulação.

**Tabela 1.** Composição química inicial do ferro-gusa

Composição Inicial (%)	
C	4,2
Mn	0,7
Si	0,5
S	0,05
P	0,07

**Tabela 2.** Massa e composição química das misturas dessilicantes utilizadas nas simulações termodinâmicas

Situação	Composição (%)						Massa da Mistura (kg)
	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	
E1	96,8	-	1,9	0,81	-	0,49	18,0
E2	77,4	19,7	1,7	0,71	0,10	0,39	22,5
D1	96,8	-	1,9	0,81	-	0,49	36,0
D2	77,4	19,7	1,7	0,71	0,10	0,39	45,0

A temperatura considerada para determinar as condições de equilíbrio através do FactSage foi de 1.400°C. No entanto, foi determinada também a variação de temperatura no equilíbrio e, neste caso, foram calculadas as variações de entalpia do ferro-gusa à 1.400°C e das misturas presentes na Tabela 2 à 25°C.

Por fim, depois de realizada as simulações, foram determinados o teor de oxigênio dissolvido no metal e a variação da temperatura após o processo de dessiliciação.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 mostra as concentrações de silício e oxigênio de equilíbrio do ferro-gusa obtidas mediante as simulações realizadas no FactSage.

**Tabela 3.** Concentração de equilíbrio do silício e oxigênio no metal a 1.400°C

Simulação	%Si <sub>eq.</sub>	%O <sub>eq.</sub>
E1	0,1593	0,0002
E2	0,1673	0,0002
D1	0,0004	0,0047
D2	0,00002	0,0079

Observa-se a partir da tabela acima que a adição do dobro da quantidade estequiométrica de FeO, D1 e , reduziu drasticamente o teor de silício no metal,  $4,0 \cdot 10^{-4}\%$  e  $2,0 \cdot 10^{-5}\%$ , respectivamente.

Já as situações em que foi adicionado a quantidade estequiométrica de FeO, E1 e E2, a redução de silício no ferro-gusa esteve dentro do esperado, 0,1593% e 0,1673%, respectivamente.

Com relação ao teor de oxigênio de equilíbrio no metal, pode-se observar que as simulações D1 e D2 apresentaram um teor de oxigênio dissolvido no metal elevado após o processo de dessiliciação, 0,0047% e 0,0079%, respectivamente. As simulações E1 e E2 apresentaram baixos teores de oxigênio dissolvido no metal, sendo o valor encontrado para ambos de  $2,0 \cdot 10^{-4}\%$ .

A partir dos resultados apresentado acima, nota-se que a adição da quantidade estequiométrica de FeO tem poder dessiliciante de reduzir a concentração de silício até o nível objetivado que é de 0,15%. Entretanto, de posse do fato que, devido a limitações cinéticas e custos operacionais, as empresas de fabricação de aço não permitem que as reações de refino do aço atinjam o equilíbrio, pode ocorrer o fato de que a concentração de silício não seja reduzida ao nível objetivado, sendo necessário, às vezes, a injeção de uma maior quantidade de agente dessiliciante. Porém, conforme mostrado na Tabela 3, o aumento na quantidade de agente dessiliciante tem, como consequência, o aumento na concentração de oxigênio dissolvido no metal, fator esse que pode, por exemplo, beneficiar uma possível etapa de desfosforação do ferro-gusa ou limitar uma possível reação de dessulfuração do ferro-gusa. Sendo estas etapas dependentes do layout de pré-tratamento implantado na empresa.

Outra variável que pode influenciar significativamente as demais etapas de pré-tratamento é a variação da temperatura após o processo de dessiliciação. E, a fim de determinar esta variável do processo, foi realizado um balanço energético no sistema através do FactSage. Os resultados encontrados são mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Temperatura inicial, temperatura final do processo e variação da entalpia.

<b>Simulação</b>	<b>Massa (kg)</b>	<b><math>\Delta H</math> (J)</b>	<b>T<sub>Final</sub> do Processo (°C)</b>
<b>Ferro-Gusa</b>	1000	$1,31 \cdot 10^9$	
<b>E1</b>	18,0	$-7,25 \cdot 10^7$	1418
<b>E2</b>	22,5	$-1,24 \cdot 10^8$	1413
<b>D1</b>	36,0	$-1,45 \cdot 10^8$	1421
<b>D2</b>	45,0	$-2,48 \cdot 10^8$	1417

Observa-se a partir da tabela acima que, em todas as simulações, houve aumento na temperatura ao final do processo. Entretanto, é válido ressaltar que estes resultados são cálculos de equilíbrio e, os mesmos não consideram a transferência de calor do sistema para o ambiente. Portanto, de posse desse fato, pode-se inferir a coerência dos cálculos termodinâmicos realizados pelo FactSage, uma vez que a reação de dessiliciação apresentada nas equações 1 a 4 é exotérmica e, desde que este sistema seja adiabático, esperar-se-ia um aumento na temperatura.

Vale ressaltar ainda que, os resultados obtidos no presente trabalho são de cunho teórico e é necessária a realização de testes experimentais para a validação dos resultados. Tais testes experimentais serão abordados em trabalhos posteriores, uma vez que o presente trabalho visa apenas o estudo termodinâmico da dessiliciação através de softwares de termodinâmica computacional.

## 4 CONCLUSÃO

Com base nos dados obtidos no presente trabalho pode-se concluir que:

- as situações D1 e D2 apresentaram maior redução na concentração de silício, com  $4,0 \cdot 10^{-4}\%$  e  $2,0 \cdot 10^{-5}\%$  de silício no gusa, respectivamente;
- as situações E1 e E2 apresentaram menor redução na concentração de silício, com 0,1593% e 0,1673% de silício no gusa, respectivamente;
- a adição do dobro da quantidade de fonte de FeO na mistura dessiliciante teve, como consequência, um maior teor de oxigênio dissolvido no metal com relação àquela concentração quando adicionada a quantidade estequiométrica de FeO;
- o balanço energético no sistema através do FactSage mostrou que em todos os casos houve aumento na temperatura ao final do processo de dessiliciação, fato esse esperado através dos cálculos termodinâmicos, uma vez que os softwares de termodinâmica computacional consideram o sistema como sendo adiabático; e
- os softwares de termodinâmica computacional são de suma importância e auxílio no estudo da dessiliciação do ferro-gusa, entretanto, torna-se necessário validar os resultados encontrados mediante a realização de testes experimentais, os quais serão realizados e abordados em trabalhos posteriores.

## Agradecimentos

A Capes pela bolsa de mestrado.

## REFERÊNCIAS

- 1 TANABE, H.; NAKADA, M. Steelmaking Technologies Contributing to Steel Industries. NKK Technical Review, Japan, v. 88, p. 18-27, 2003.
- 2 UETANI, T.; BESSHO, N. Ironmaking and Steelmaking Technologies as Fundamentals for Steel Production. Kawasaki Steel Technical Report, Japan, n. 44, p. 43-51, jun. 2001.
- 3 ENDOH, K. Recent Advances and Future Prospects of Refining Technology. Nippon Steel Technical Report, Japan, n. 61, p. 1-8, abril, 1994.
- 4 KITAMURA, S.Y.; YONEZAWA, K.; OGAWA, Y.; SASAKI, N. Improvement of reaction efficiency in hot metal dephosphorisation. Ironmaking & Steelmaking, v. 29, n. 2, p. 121-124, 2002.
- 5 NARITA, K.; MAKINO, T.; MATSUMOTO, H. Oxidation Mechanism of Silicon in Hot Metal. ISIJ, n. 15, p. 1722-1729, 1983.
- 6 CARVALHO, J. L. R. de. et al. Dados Termodinâmicos para Metalurgistas. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1977. 392p.
- 7 TURKDOGAN, E.T. Fundamentals of Steelmaking. 1. ed. London: The Institute of Materials, 1996. 331p.
- 8 TANABE, H.; NAKADA, M. Steelmaking Technologies Contributing to Steel Industries. NKK Technical Review, Japan, v. 88, p. 18-27, 2003.
- 9 XIANG-MI, Y. et al. The Necessity of Hot Metal Desiliconization Process. Procedia Earth and Planetary Science, v. 2, p. 116-121, 2011.
- 10 FRUEHAN, R. J. et al. The Making, Shaping and Treating of Steel: Steelmaking and Refining Volume.11. ed. Pittsburgh: The AISE Steel Foundation, 1998. 767p.