

ANÁLISE TERMODINÂMICA DA INCORPORAÇÃO DE HIDROGÊNIO NO AÇO LÍQUIDO A PARTIR DA UMIDADE DE ESCÓRIAS DO SISTEMA CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃¹

Marília Girardi Zorzato²
Bruno Henrique Reis³
Janine Hastenteufel Dias⁴
Wagner Viana Bielefeldt⁵
Antônio Cezar Faria Vilela⁶

Resumo

Durante a fabricação do aço, a etapa de refino secundário tem como um de seus objetivos a redução do teor de hidrogênio. Porém, o processo de desgaseificação e as previsões finais do teor de hidrogênio no produto devem presumir a existência de um fator de captura deste elemento pelo aço líquido, proveniente de diferentes fontes. Este trabalho tem como objetivo desenvolver um estudo termodinâmico sobre a influência de um dos principais contribuintes com o aumento dos teores finais de hidrogênio: a umidade do ar capturada pela escória e repassada ao aço líquido. Para tanto, é utilizado o programa de simulação termodinâmica FactSage, capaz de quantificar a influência das escórias no teor final de hidrogênio no ferro, sob duas abordagens: considerando escórias líquidas e escórias com possíveis frações sólidas. As escórias analisadas foram as do sistema quaternário CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃, com basicidade binária igual a 2 a 1.600 °C. Foi observado que, de acordo com a variação na composição da escória, é possível diminuir a quantidade de água que ela absorve da atmosfera e, com isso, diminuir a quantidade de hidrogênio repassada ao metal.

Palavras-chave: Simulação termodinâmica; Hidrogênio; Umidade; Escórias quaternárias.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF HYDROGEN PICK-UP IN STEEL THROUGH MOIST SLAGS OF THE SYSTEM CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃

Abstract

During steelmaking, one of the main processes is the reduction of hydrogen levels. However, the degassing process and the final predictions of hydrogen levels in steel must presume the existence of a hydrogen pick-up factor in liquid steel, originated from different sources. This work aims to study thermodynamically one of the main contributors to the high final levels of hydrogen in steel: the air humidity captured by the slag and transferred to the liquid steel. To achieve this, the thermodynamic software FactSage was used to quantify the influence of slags to the final hydrogen content in steel. Either liquid slags and slags with solid fractions of the system CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ with binary basicity equal to 2 at 1600 °C were analyzed. It was observed that, according to the variation of the slag composition, it is possible to lower the quantity of water captured by the slag and therefore the steel hydrogen pick-up.

Key words: Thermodynamic simulation; Hydrogen; Moisture; Quaternary Slags.

¹ Technical contribution to 68th ABM International Congress, July, 30th to August 2nd, 2012, Belo Horizonte, MG, Brazil.

² Physicist, Master Student in Metallurgical Engineering, PPGEM, UFRGS, Brazil.

³ Undergraduate Student in Metallurgical Engineering, UFRGS, Brazil.

⁴ Undergraduate Student in Metallurgical Engineering, UFRGS, Brazil.

⁵ Metallurgical Engineer, Dr. Eng. Professor at DEMET, PPGEM, UFRGS, Brazil.

⁶ Metallurgical Engineer, Dr.-Ing, Professor at DEMET, PPGEM, UFRGS, Coordinator of LASID, Brazil.

1 INTRODUÇÃO

Na produção de aços, a etapa de desgaseificação a vácuo no refino secundário é destinada à remoção de gases que são danosos para o aço. A retirada de hidrogênio passa a ser o objetivo primário em muitos tipos de aço. Porém, a remoção de hidrogênio do banho pode perder eficiência devido à reposição deste elemento ao metal (pickup) após a etapa de desgaseificação.^(1,2)

Uma fonte potencial de hidrogênio ao banho após a etapa de desgaseificação pode ser a escória, que é capaz de reter água (sob a forma de íons ou radicais hidroxila) e transferir o hidrogênio ao metal.⁽³⁾ Tal fato não ocorreria se a escória não absorvesse água naturalmente pela umidade do ar. Mas, como um gradiente de concentração é estabelecido entre a escória e a atmosfera, o transporte de massa é inevitável e teores significativos de água são transferidos à escória.⁽⁴⁾ Um fator positivo nesta realidade é que a quantidade de água absorvida pela escória pode ser controlada com ajustes na composição química da mesma.

O interesse no estudo de escórias tem crescido no mundo todo. Desde 2003, o número anual de publicações quase dobrou⁽⁵⁾ e muitas delas utilizam a termodinâmica como base para o estudo do comportamento de escórias.⁽⁶⁻⁸⁾ No entanto, os modelos termodinâmicos, usados para entender e avaliar o comportamento de escórias reais, são atualmente bastante complexos. Por causa disso, a termodinâmica computacional é uma ferramenta cada vez mais usada pelos pesquisadores. O desenvolvimento e aprimoramento de bancos de dados para sistemas de óxidos, sulfetos e fluoretos tem sido realizado de forma contínua.⁽⁹⁾

Escórias apresentam uma grande variedade em termos de composição química. O foco deste trabalho é o sistema de óxidos CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ (C-M-S-A), que desempenha um papel importante na Siderurgia. Em altas temperaturas, esse sistema é de grande relevância na seleção dos formadores de escórias de alto-forno.

Nas operações mais modernas de refino secundário de aços, o tratamento na panela é fundamental na produção de aços de elevada limpeza inclusionária.

No caso de escórias básicas de panela, são usadas escórias do sistema C-M-S-A próximas a saturação de CaO/MgO com teores moderados de Al₂O₃ e SiO₂. Sendo muito comum a utilização de refratários de MgO-C em linhas de escória, a composição da escória é usualmente selecionada próxima à saturação de MgO para prevenir a corrosão do refratário.^(10,11)

Para a obtenção de boas condições cinéticas para dessulfuração e outras operações de refino, os produtores de aço muitas vezes optam por escórias completamente líquidas no tratamento em panela. A presença de uma fração de sólidos aumenta a viscosidade da escória e pode retardar as operações de refino.^(10,11) Na prática, o controle da fração de sólidos não é uma tarefa fácil, devido à variabilidade da composição e temperatura da escória.

O presente trabalho visa quantificar o teor de hidrogênio incorporado ao ferro devido à umidade retida nas escórias, avaliando diferentes composições químicas de escórias do sistema quaternário CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ expostas a atmosferas úmidas. A presença de fases sólidas nas escórias também foi avaliada. Os estudos foram realizados através de simulações termodinâmicas utilizando o FactSage.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos termodinâmicos foram realizados com o uso do *software* comercial FactSage 6.3, que possui um banco de dados que abrange as substâncias analisadas neste estudo, de acordo com a documentação das bases de dados do FactSage.⁽¹²⁾

O *software* citado permite o cálculo do estado de equilíbrio de um sistema termodinâmico: seus componentes são mantidos sob pressão e temperatura constantes e o cálculo procede até que o equilíbrio seja atingido.^(13,14) A velocidade da reação não é levada em consideração neste trabalho.

2.1 Simulações

Diferentes composições de escórias do sistema quaternário CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ foram estudadas, com a finalidade de estimar a solubilidade da água nestas escórias e a contribuição de cada uma delas ao *pick-up* de hidrogênio no ferro a 1.600 °C.

Como parâmetro extra de análise, foi investigado o comportamento das simulações para duas situações. Na primeira delas, se considerou a escória como uma fase totalmente líquida, suprimindo a possibilidade de formação de sólidos por saturação. Já no segundo caso, se deixou livre tal condição, de maneira que a formação de uma fração sólida foi possível quando a composição era favorável termodinamicamente.

As simulações realizadas neste trabalho com as escórias quaternárias estão descritas abaixo e consistem em duas etapas.

2.1.1 Etapa 1: estimativa da quantidade de água incorporada à escória a partir da atmosfera

A primeira etapa foi realizada com a simulação da exposição de uma escória seca a uma atmosfera úmida. Na simulação, a escória foi exposta a uma atmosfera composta por argônio e vapor de água até que o equilíbrio fosse atingido, onde:

- O sistema escória-atmosfera foi mantido a temperatura constante de 1.600 °C.
- A pressão total da atmosfera foi de 1 atm.
- As pressões parciais de água na atmosfera utilizadas nas simulações foram escolhidas para serem consistentes com as pressões parciais de vapor de água encontradas no ar a temperaturas de 15 °C e 40 °C, quando a umidade relativa do ar é 100%. As pressões parciais de vapor de água foram calculadas com a seguinte equação:⁽¹⁵⁾

$$p_s = 610,78 \cdot \exp\left(\frac{T \cdot 17,2694}{T + 238,3}\right) \quad (1)$$

onde p_s é a pressão de vapor de saturação da água em Pascal, e T é a temperatura em graus Celsius. Quando a umidade relativa do ar é 100%, a pressão de vapor de saturação é igual à pressão parcial de água na atmosfera. Nessas condições, os valores encontrados para as pressões parciais de água foram de 0,0167 atm e 0,0721 atm para 100% de umidade do ar a 15 °C e 40 °C, respectivamente. Estes valores de temperatura foram escolhidos por representarem variações possíveis em uma usina siderúrgica. A pressão parcial restante, necessária para completar 1 atm de pressão total, é a pressão parcial de argônio, calculada automaticamente pelo FactSage 6.3.

- A escolha das composições de escória foi feita de modo que o valor da basicidade binária (Equação 2) fosse igual a 2, com os teores de óxido de

magnésio (MgO) e de alumina (Al₂O₃) das escórias adotando os valores mostrados na Tabela 1. Dessa forma, se obteve os teores de CaO e SiO₂ complementares à composição de cada escória. Foram realizadas todas as combinações possíveis a partir dos valores da Tabela 1, o que resultou em 18 composições de escórias estudadas.

$$B_2 = \frac{\% \text{ em massa de CaO}}{\% \text{ em massa de SiO}_2} \quad (2)$$

Tabela 1: Variação dos teores dos componentes MgO e Al₂O₃, que determinaram as composições das escórias utilizadas nas simulações.

MgO (% em massa)	Al ₂ O ₃ (% em massa)
5	10
10	15
15	20
20	
25	
30	

- A base de dados utilizada para simular as escórias totalmente líquidas foi a FToxid-SLAGE e as bases de dados utilizadas na simulação de escórias com possíveis frações sólidas foram: FToxid-SLAGE, FToxid-MeO_A, FToxid-aC2S, FToxid-bC2S e FToxid-Mel_. As bases de dados foram escolhidas em função dos compostos apresentados pelos diagramas ternários do sistema C-S-M-A, conforme o Slag Atlas.⁽¹⁶⁾
- Como resultado desta etapa da simulação, foram obtidas escórias úmidas cujas quantidades de água retidas estão em equilíbrio termodinâmico com a atmosfera, na temperatura e pressão parcial de vapor de água definidas.

2.1.2 Etapa 2: estimativa da quantidade de hidrogênio transferida da escória úmida ao ferro.

A segunda etapa da simulação estima a quantidade de hidrogênio transferido de cada escória úmida para o ferro líquido. A estimativa é feita através da simulação de um sistema inicialmente composto por ferro e pela escória úmida resultante da etapa anterior, expostos a uma atmosfera isenta de vapor de água, onde:

- A proporção de massa de escória por massa de ferro foi de 1 para 60.
- A formação de vapor de H₂O a partir da umidade da escória é permitida na simulação.
- A temperatura do sistema foi mantida a 1600°C.
- Além das bases de dados já citadas na Seção 2.1.1, também foi utilizada a base de dados FTmisc-FeLQ.
- Visto que os cálculos termodinâmicos procedem até que o equilíbrio do sistema seja atingido, como resultado desta etapa obtém-se o equilíbrio gás-escória-metal. Isto significa que o metal terá incorporado compostos da escória, entre eles o hidrogênio, que é o elemento relevante neste estudo.

3 RESULTADOS

3.1 Resultados da Etapa 1

Ao simular a exposição das escórias totalmente líquidas à atmosfera úmida, foram obtidos os resultados apresentados na Figura 1 para os teores de água na escória em função da sua composição química.

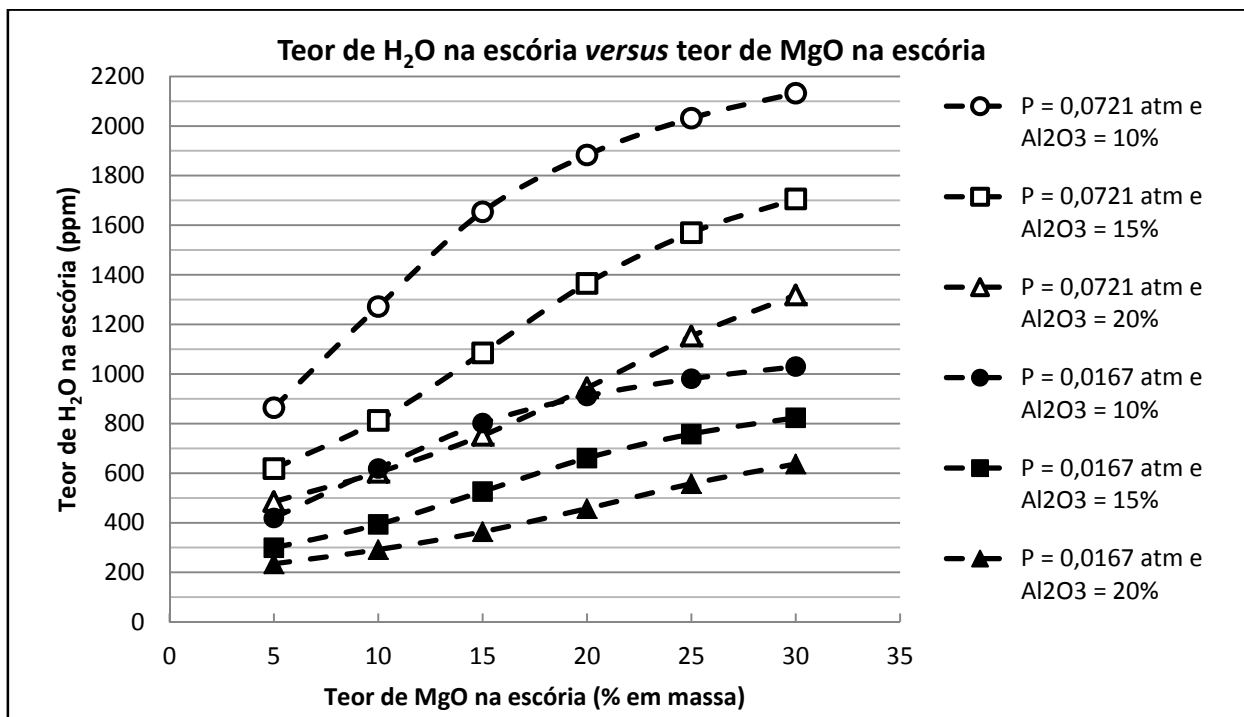


Figura 1: Absorção de água da atmosfera pelas escórias líquidas.

Através da Figura 1, é possível observar que o aumento do teor de MgO na escória acarreta um teor maior de água absorvida, enquanto que o aumento do teor de Al₂O₃ implica na diminuição dos teores de água absorvidos. A pressão parcial de água na atmosfera também é outro fator que altera a quantidade de água absorvida pela escória; pressões parciais de água maiores ocasionam maiores teores de água nas escórias.

Jo e Kim⁽¹⁷⁾ relataram, a partir de resultados obtidos experimentalmente com escórias do sistema CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃, o aumento da solubilidade da água em escórias básicas quando aumentado o teor de MgO destas escórias. Quanto à dependência da solubilidade da água na escória com a pressão parcial de água na atmosfera, os mesmos autores⁽¹⁷⁾ relatam que a primeira depende da raiz quadrada da segunda para o sistema de escórias estudado. Não foi encontrada na literatura correlação entre o teor de alumina e a solubilidade da água em escórias quaternárias.

Os resultados obtidos com a simulação da exposição de escórias com possível formação de fases sólidas estão mostrados na Figura 2.

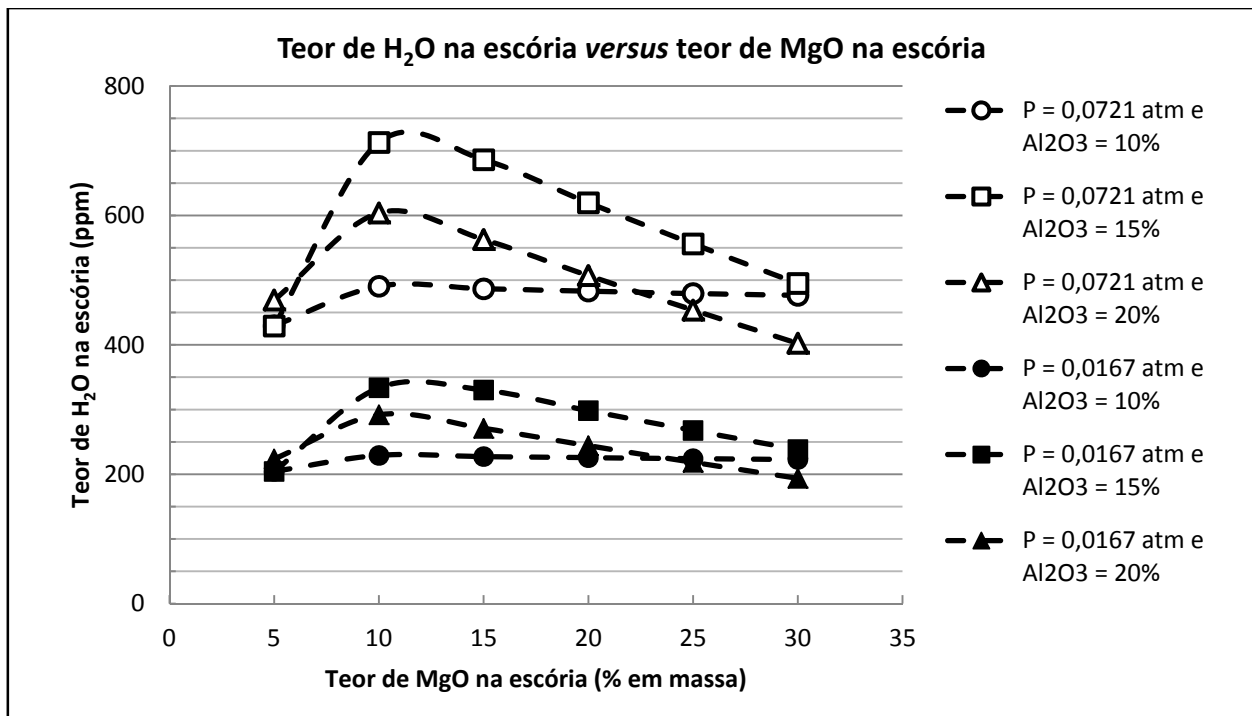


Figura 2: Absorção de água da atmosfera pelas escórias considerando a formação de frações sólidas.

Os resultados da Figura 2 apresentaram um comportamento bastante diferente do observado na Figura 1, quando se utilizou escórias totalmente líquidas. Isso se explica devido a formação de diferentes fases no segundo caso, dependendo do teor de MgO. Considerando o diagrama C-M-S-A (sendo Al₂O₃ = 20% fixo) e traçando-se uma linha de isobasicidade binária = 2 (inicia em 53,33% CaO e 26,67% SiO₂ até o vértice do MgO), vide Figura 3, pode-se observar a formação dos seguintes campos de fase:

- 1) Iniciando em baixos teores de MgO, o primeiro campo é 2CaO.SiO₂ + líquido. A fração de líquido aumenta até se atingir a linha liquidus.
- 2) Depois, se tem um intervalo de %MgO onde existe somente fase líquida.
- 3) Por fim, se atinge a saturação do líquido em MgO. Inicia a precipitação de MgO sólido a medida que os teores de MgO aumentam na escória.

Para o campo 1) o teor de H₂O na escória aumenta até se atingir 100% de fase líquida. Ou seja, se atinge então o campo 2). A fase líquida possui certo intervalo de composição. O teor de H₂O continua a aumentar, à medida que aumenta o teor de MgO. Inicia o campo 3) quando se atinge a saturação de MgO. O teor de H₂O na escória começa a cair pela diminuição da fração líquida.

Quanto à presença de alumina nas escórias, a Figura 2 sugere a existência de um teor ótimo que aumenta a quantidade de hidrogênio absorvida pela escória. No caso estudado, este teor foi de 15% em massa de alumina.

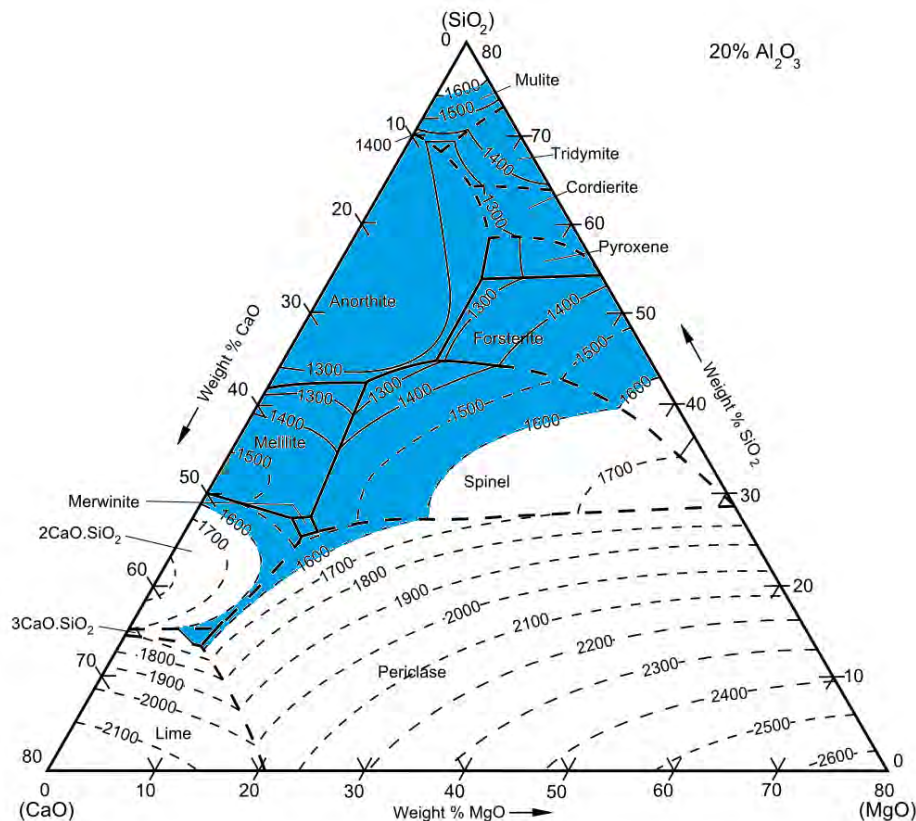


Figura 3: Sistema pseudoternário CaO-MgO-SiO₂ com 20% Al₂O₃ fixo. Em destaque a área líquida a 1600°C.⁽¹⁶⁾

3.2 Resultados da Etapa 2

A Figura 4 mostra a incorporação de hidrogênio no ferro conforme varia a composição da escória totalmente líquida. As escórias com o menor teor de MgO minimizaram a transferência de hidrogênio ao metal por serem justamente as escórias que absorveram menos água da atmosfera. As composições com o maior teor de Al₂O₃ também diminuiram o pick-up de hidrogênio no ferro. Entre 0,43 ppm e 3,84 ppm do hidrogênio contido no ferro foi transferido pela escória úmida. Pode-se também observar que a proporção de hidrogênio dissolvido no ferro por água absorvida na escória é praticamente fixa, já que as curvas das Figuras 1 e 4 têm o mesmo comportamento.

Para as escórias simuladas considerando a formação de fases sólidas, cujos resultados estão apresentados na Figura 5, entre 0,38 ppm e 1,31 ppm do hidrogênio contido no ferro foi transferido pela escória úmida. O comportamento das curvas é praticamente o mesmo observado na Figura 2. A discussão realizada na Figura 2 também é válida aqui. Como consideração geral, quanto maior a capacidade de uma escória absorver água, maior poderá ser a incorporação de hidrogênio ao aço líquido.

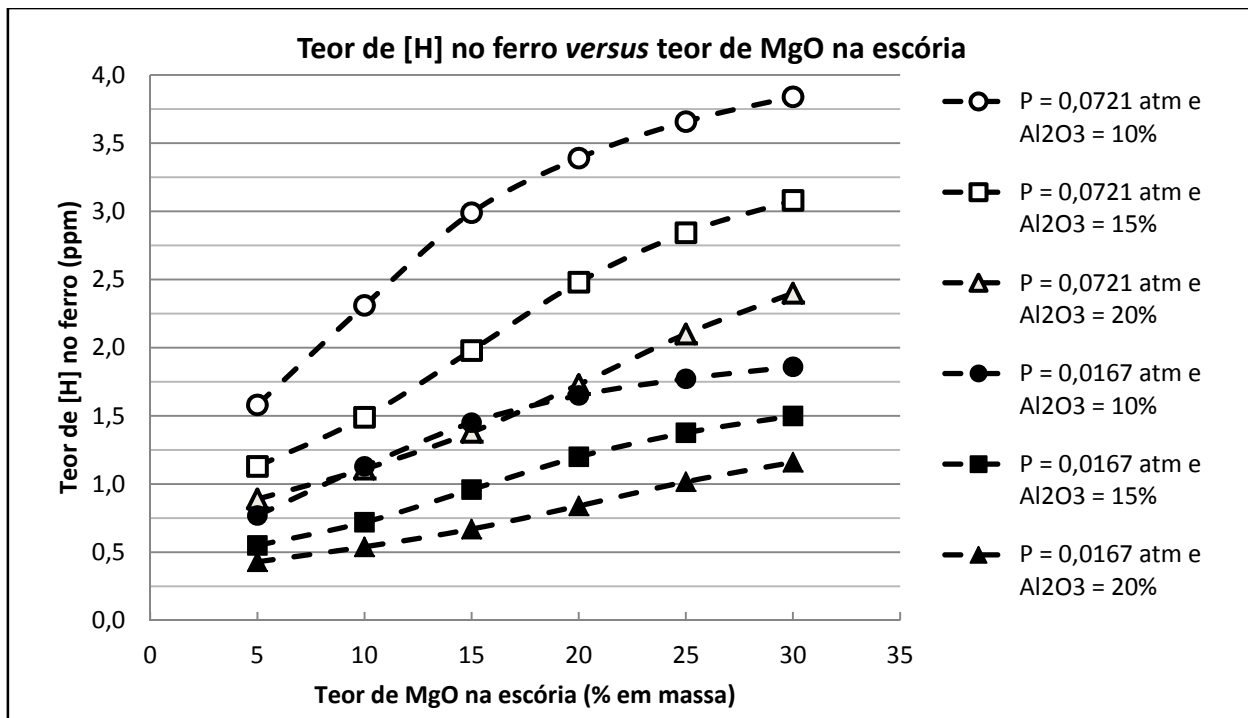


Figura 4: Teores de hidrogênio no ferro devido às escórias úmidas totalmente líquidas.

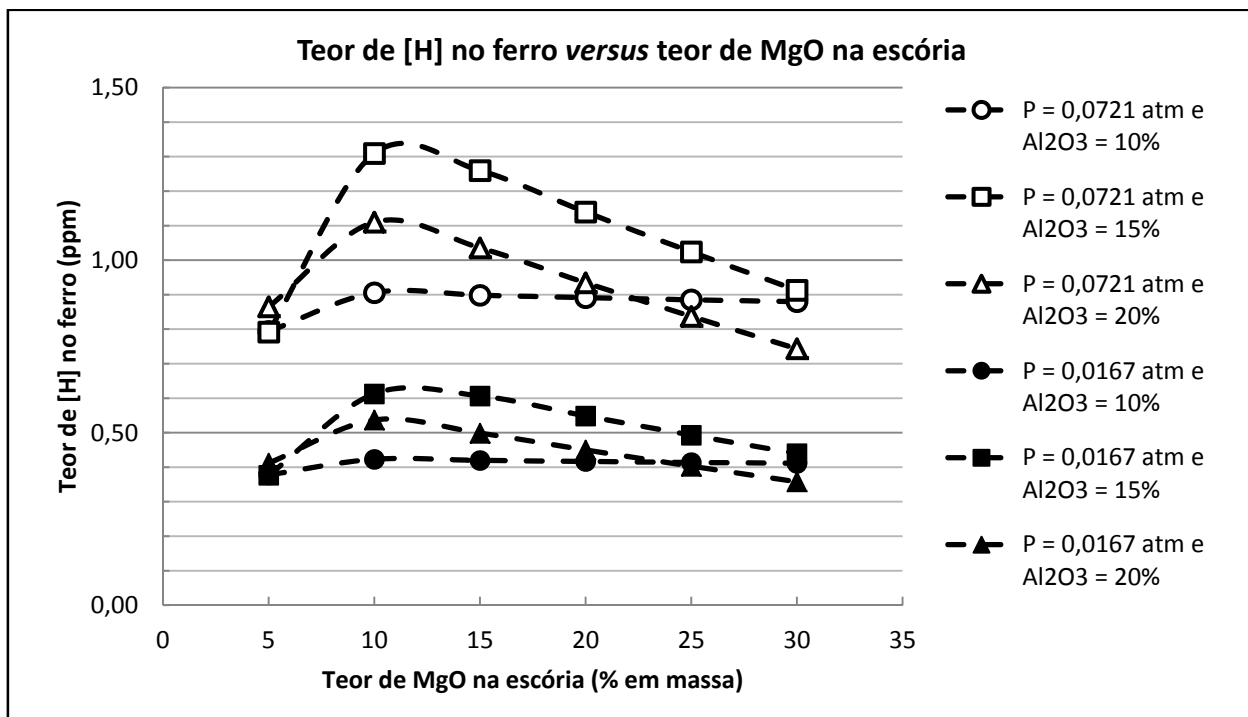


Figura 5: Teores de hidrogênio no ferro capturados das escórias com frações sólidas.

Na Figura 6 está representada a fração sólida formada em cada escória do sistema C-M-S-A em percentual em massa. Pode-se observar que, a fração de sólidos nas escórias estudadas, não depende da pressão de vapor de água na atmosfera. Além disso, da análise das Figuras 5 e 6 para as escórias com maior fração sólida, o teor de hidrogênio transferido por ela ao ferro foi o menor, pois a linha superior que varia entre 40% e 45% de fração sólida representa as mesmas escórias que a linha da extremidade inferior da Figura 5, que representa os menores teores de hidrogênio transferidos ao ferro. No entanto, a partir da saturação de

MgO (~10%) gradativamente as escórias do sistema C-M-S-A com 20% Al₂O₃ se aproximam das escórias com 15% Al₂O₃. A diferença máxima a partir da saturação de MgO é de 0,2 ppm de hidrogênio. O aumento do %Al₂O₃ nas escórias do sistema C-M-S-A pode apresentar as seguintes vantagens, segundo Asth et al.:⁽¹⁹⁾

- Melhorar a habilidade da escória de absorver inclusões, reduzindo a densidade das mesmas no metal líquido.
- Menor viscosidade ao longo de todo o processo, pelo aumento da fração de líquido da escória.
- Redução do ruído no forno-panela.
- Melhorar as condições operacionais para os operadores do forno-panela.

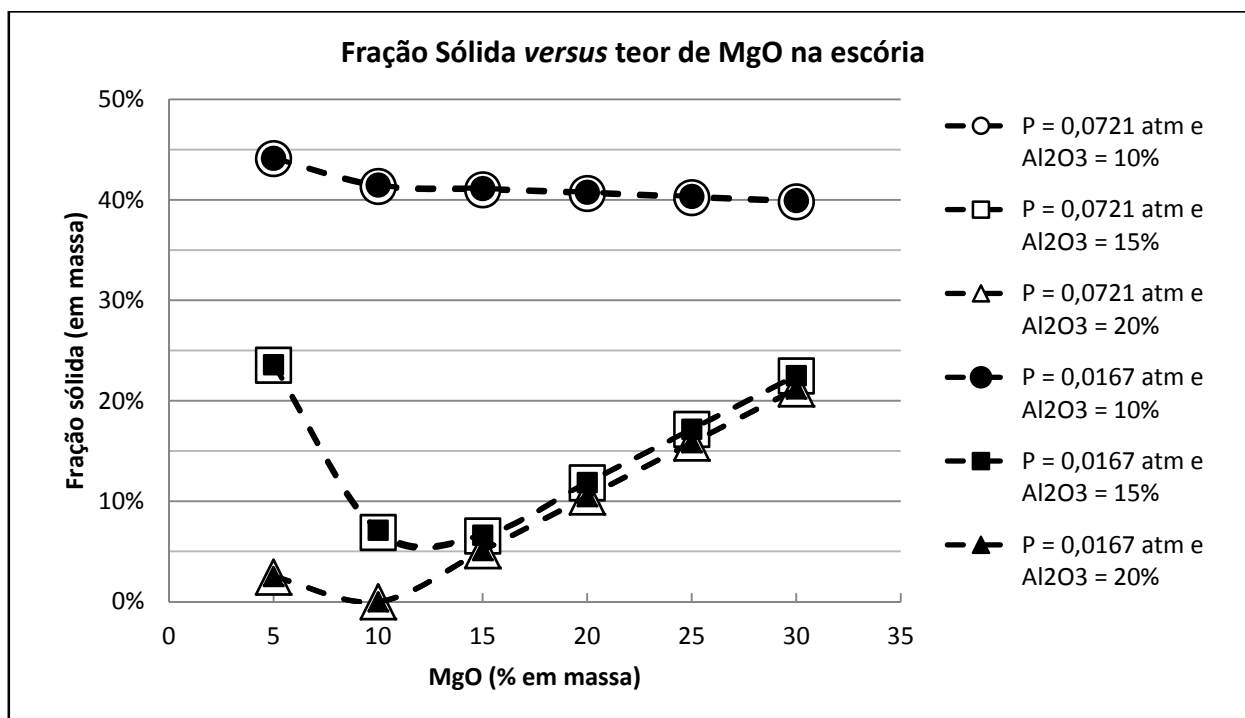


Figura 6: Percentual de sólidos para as escórias com fração sólidas.

4 CONCLUSÕES

Os cálculos do equilíbrio termodinâmico do sistema atmosfera-escória-metal, realizados com o *software* FactSage, tornaram possível a quantificação do teor de água incorporado nas escórias pela sua interação com a atmosfera, bem como o teor de hidrogênio transferido ao ferro pelas escórias úmidas.

Os resultados mostraram que a escória é capaz de incorporar altos teores de água da atmosfera e, devido a isso, estima-se que ela seja uma fonte relevante de hidrogênio para o metal líquido. No entanto, nota-se que ao variar a composição da escória é possível diminuir significativamente a quantidade de água que ela absorve.

A fração de hidrogênio transferida das escórias ao ferro líquido foi aproximadamente constante. Isso mostra que é muito importante diminuir o teor de hidrogênio incorporado às escórias, o que os resultados indicam ser possível através do controle da composição química da escória.

A consideração de frações sólidas nas escórias se demonstrou relevante, visto que os resultados divergiram bastante em comparação com os resultados obtidos com a simulação de escórias totalmente líquidas. Sugere-se que as simulações considerem sempre frações sólidas, visto que na prática industrial

difficilmente se obtém escórias totalmente líquidas. A fração de líquidos na escória, assim como a composição química da parte líquida formada, influenciam na quantidade de umidade incorporada e, conseqüentemente, no teor de hidrogênio no ferro.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão de bolsas de mestrado e de iniciação científica.

REFERÊNCIAS

- 1 DOR, B. C.; GATELLIER, N. C.; Influence Du Laitier Sur La Déshydrogénation De L'acier Sous Vide. La Revue de Métallurgie, 1988.
- 2 ZORZATO, M. G. et al.: Thermodynamic Analysis of Hydrogen Pick-up Through Moist Slags. Congresso ABM – Internacional, 2012.
- 3 JUNG, In-Ho: Thermodynamic Modeling of Gas Solubility in Molten Slags (II) - Water. ISIJ International, Vol. 46, No. 11, p. 1587-1593, 2006.
- 4 INCROPERA, F. P. Fundamentals of Heat and Mass Transfer, 5. ed. New York: Wiley, 2001.
- 5 R. BOOM; S. RIAZ; K. C. MILLS. A Boost in Research on Slags: a Doubling in Publications from Literature Since 2003. Ironmaking and Steelmaking, vol 37, no 7, p. 476-481, 2010.
- 6 MORAES, C. A. M. et al.; Análise Termodinâmica das Interfaces Metal-Escória e Metal-Inclusões na Produção do Aço - Utilização de Modelo Termodinâmico Computacional e sua Combinação com Modelos de Escoamento. 57^o Congresso Anual da ABM - Internacional, São Paulo, p. 348-358, julho de 2002.
- 7 OERTEL, L. C.; SILVA, A. C.; Application of Thermodynamic Modeling to Slag-Metal Equilibria in Steelmaking. Calphad, v. 23, p. 379-391, 1999.
- 8 WU, LIUSHUN: Study on Some Phenomena of Slag in Steelmaking Process. Doctoral Thesis. School of Industrial Engineering and Management - Department of Materials Science and Engineering - Royal Institute of Technology - SE-100 44 Stockholm – Sweden, 2011.
- 9 HACK, K. et al.: A novel thermodynamic database for slag systems and refractory materials. ICS 2012, Dresden, Germany, October 2012.
- 10 DAHL, F.; BRANDBERG, J.; SICHEN, D.: Characterization of Melting of Some Slags in the Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂ Quaternary System. ISIJ International, Vol. 46, No. 4, p. 614–616, 2006.
- 11 GRAN, J.; WANG, Y.; SICHEN, D.: Experimental Determination of the Liquidus Basicity Region in the Al₂O₃(30 mass%)-CaO-MgO-SiO₂ System. CALPHAD 35, p. 249-254, 2011.
- 12 FACTSAGE Database Documentation. Parte integrante do software FactSage versão 6.3 e atualizada em 2012.
- 13 BALE, C. W. et al.: Calphad, v. 26, pp. 189-228, 2002.
- 14 BALE, C. W. et al.: Calphad, v. 33, pp. 295-311, 2009.
- 15 PADFIELD, Tim. Conservation Physics - Equations describing the physical properties of moist air. Disponível em: <<http://www.conservationphysics.org/atmcalc/atmoclc2.pdf>>. Acesso em: 16 out. 2012.
- 16 SLAG ATLAS., 2. ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995.
- 17 JO, S-K.; Kim, S-H. The Solubility of Water Vapour in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO Slag System. Steel Research, v.71, n. 1-2, p. 15-21, 2000.
- 18 IGUCHI, Y.; BAN-YA, S.; FUWA, T.: The Solubility of Water in Liquid CaO-SiO₂ with Al₂O₃, TiO₂, and FeO at 1550 °C. Transactions ISIJ, Vol. 9, p.189-195, 1969.
- 19 ASTH, H. et al.: Clean Steel 8. Budapeste, Hungria, 2012.