

REDUCCIÓN DE RESIDUALES DE VANADIO EN ACEROS DE ALTO CARBONO POR ADICIÓN DE DOLOMITA AL PROCESO DE CONVERTIDORES ¹

Javier Concha ²
Oswaldo Gaete ³
Milenko Grbic ³
Juan Navarrete ⁴
Mario Sánchez ⁴

Resumen

La producción de Compañía Siderúrgica Huachipato (CSH), referida a una gran gama de aceros para abastecer el mercado chileno, considera un control riguroso de elementos no deseados en el resultado final del procesamiento del acero. Particularmente, el vanadio es un elemento al cual debe prestarse especial atención, debido a que el mineral de hierro utilizado en el proceso, y por ende el arrabio, presentan un importante porcentaje de vanadio en su composición química. El control de vanadio residual en los aceros destinados a molienda de minerales guarda directa relación con un adecuado tratamiento de la escoria de convertidor, buscando la estabilización de este elemento bajo la formación de espineles de magnesio-vanadio, evitando reversiones durante la etapa de sangrado y la metalurgia secundaria.

Palabras clave: Vanadio; Elementos residuales; Espinel; Aceros alto carbono.

REDUCTION OF RESIDUAL VANADIUM IN HIGH CARBON STEELS BY RAW DOLOMITE CHARGE IN BOF PROCESS

Abstract

The production of Compañía Siderúrgica Huachipato (CSH), referred to a wide range of carbon steels destined for the supply of the Chilean steel market, considers a strong control of unwanted elements in the final result of the production process. Particularly, vanadium is an element which is needed to be attended, due that in the composition of the iron ore used at CSH and, therefore, in the hot metal, there is an important percentage of this element. The control of residual vanadium in grinding mill steels has a direct relation with an adequate treatment of the converter slag, searching the stabilization of this element under the generation of magnesia-vanadium spinel, avoiding reversiones during the stages of tapping and secondary metallurgy.

Key words: Vanadium; Residual elements; Spinel; High carbon steels.

¹ Contribución técnica a el XXXVIII SEMINÁRIO DE ACIARIA - INTERNACIONAL, 20 a 23 de Maio de 2007, Belo Horizonte, Brasil.

² Ingeniero de Producción, Departamento Acerías y Colada Continua CSH, Talcahuano, Chile.

³ Jefe General de Turnos, Departamento Acerías y Colada Continua CSH, Talcahuano, Chile.

⁴ Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

1 INTRODUCCIÓN

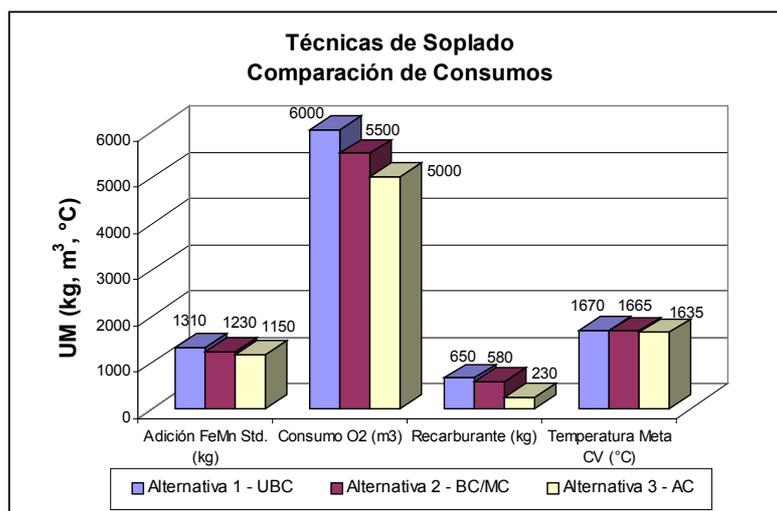
1.1 Perfil de Soplado de Aceros Alto Carbono en Convertidores

Convencionalmente, el procesamiento de aceros de alto contenido de carbono (>0,60%) en la etapa de convertidores se realiza bajo un perfil de soplado cuyo objetivo es la minimización de elementos residuales, tales como fósforo y azufre; para tal efecto, el perfil de soplado definido apunta a metas de carbono inferiores a 0,10%, asegurando una adecuada refinación.

Desde el punto de vista económico, este perfil de soplado aumenta el consumo de recursos de operación, tales como oxígeno, recarburante y ferroaleaciones, así como influye directamente en el mayor desgaste de los revestimientos refractarios.

Como opción de procesamiento, un perfil de soplado a menor flujo de oxígeno y/o mayor altura de lanza sobre el nivel del baño (denominado “soplado blando”), permite apuntar a una meta de carbono superior a 0,40%, alcanzando niveles de refinación acordes con la especificación del acero requerido.

En la Figura 1 se presentan disminuciones de consumo asociadas al soplado blando, apuntando a metas altas en residuales de carbono y manganeso, frente a técnicas de bajo y ultra bajo carbono.



Fuente: CSH.

Figura 1. Consumos para hornadas Alto Carbono según perfil de soplado.

1.2 Presencia de Vanadio en el Acero de CSH

El Vanadio se incorpora como componente del acero al proceso de CSH a partir del mineral de hierro cargado en los Altos Hornos, proveniente de yacimientos de la empresa Compañía Minera del Pacífico (CMP), otra de las empresas filiales del grupo CAP, ubicados en el norte de Chile. De esta forma, el vanadio del mineral procesado se encontrará inevitablemente en el arrabio y luego en el acero producido por CSH.

Un mayor contenido de vanadio en el arrabio influye directamente en la presencia final de este elemento en el acero. Por simples balances de masa se tiene:

Tabla 1. Balance de Vanadio en acero y escoria.

PM V ₂ O ₅		126
PM 2V		46
razón PM(2V)/PM(V ₂ O ₅)		0.365
V arrabio (AH1)	%	0.66
Carga arrabio	kg/hornada	95000
Aporte V por arrabio al convertidor	kg/hornada	627
Producción Acero	kg/hornada	110000
V acero muestra preliminar	%	0.01
V acero preliminar	kg/hornada	13.2
Producción Escoria Convertidor	kg/hornada	22000
V en escoria (por dif)	kg/hornada	613.8
V ₂ O ₅ escoria	%	7.6
V reducido	%	2.79
Paso escoria a acero	kg/hornada	1350
V devuelto a acero	kg V/hornada	37.7
V devuelto a acero	%	0.034
V preliminar	%	0.015
V final	%	0.049

Fuente: CSH.

Por consideraciones termodinámicas de equilibrio, todo el V₂O₅ presente en la escoria se devolverá al acero durante su desoxidación en la metalurgia secundaria, ya que por sobre 1450°C el V₂O₅ se reduce a V. De lo anterior, se destaca una vez más la relevancia de un adecuado control del paso de escoria del convertidor a la cuchara de acero.

El comportamiento del vanadio en las operaciones metalúrgicas depende mucho de las reacciones que ocurren en la interfaz metal-escoria, es decir, transferencia de vanadio disuelta en la fase metal hacia la escoria por oxidación, o reducción del óxido de vanadio de la escoria a la fase metálica. La condición termodinámica que regula estas reacciones es descrita en la forma de la distribución de vanadio entre escoria y metal, es decir, la razón en peso del vanadio en la escoria y del vanadio en el metal (% peso V en escoria / % peso V en metal). Esta razón es conocida como coeficiente de partición y se designa simbólicamente como $L_V^{(1)}$.

En escorias con contenidos de FeO mayores a un 5%, el vanadio presenta un comportamiento muy similar al fósforo, pero el coeficiente de partición del vanadio es 10 veces mayor al del fósforo. El vanadio tiende a estabilizarse en mezcla con silicatos y ferritas dicálcicos⁽²⁾, aunque se ha encontrado alta afinidad con otros elementos, como el magnesio, formando óxidos de alta estabilidad⁽³⁾.

En el caso particular de los aceros de alto carbono, la presencia de vanadio residual en niveles superiores a 0,040% influye negativamente en la calidad del acero, ya que aumenta la fragilidad de las bolas y barras destinadas a medios de molienda, produciendo más fracturas y en un menor tiempo de utilización.

1.3 Cambios en el Proceso

En medio de los negativos efectos provocados por la crisis asiática de fines de la década de 1990 y principios de 2000, los procedimientos de operación en convertidores se vieron modificados, en busca de reducción de costos. Uno de los cambios aplicados al procesamiento de aceros para medios de molienda para tal

efecto fue la no adición de dolomita durante el soplado, bajo el concepto de contar con un soplado menos intensivo, en el cual la adición de dolomita no incide en la agresividad de la escoria para el revestimiento refractario del convertidor. Paralelamente, la incidencia de casos de hornadas fuera de especificación por presencia de elementos residuales, específicamente vanadio, se vio aumentada considerablemente.

1.4 Descripción del Problema

La reversión del vanadio luego del proceso del soplado depende de dos factores principales: por un lado, de minimizar el paso de escoria del convertidor a la cuchara de acero, y por otro, del grado de irreversibilidad que el elemento alcance en la escoria durante el proceso de soplado⁽⁴⁾.

El control de paso de escoria en aceros procesados bajo un esquema de soplado blando se alcanza a través de la aplicación de técnicas y equipos de control, como son dardos refractarios^{(5),(6)}, cámaras infrarrojas y otros. Además de lo anterior, la escoria obtenida bajo un perfil de soplado blando presenta una mayor viscosidad, que reduce su arrastre por el vórtice durante el sangrado.

El grado de irreversibilidad de los elementos oxidados presente en la escoria está dado por la formación de compuestos de alta estabilidad, como lo son los espineles, compuestos óxidos cristalinos de estructuras octaédricas, cuya fórmula general es $(X)(Y)_2O_4$, y que son tradicionalmente asociados a la industria de materiales refractarios.

Por otra parte, el grado de estabilidad que la escoria alcance al finalizar el soplado blando, dependerá del aporte de escorificantes: ante la falta de agentes formadores de escoria, el vanadio no alcanza estabilidad y revierte con mayor facilidad. En el caso de un exceso de escorificantes, la efectividad de la refinación del acero se ve disminuida, facilitando también la reversión de elementos residuales.

2 DESARROLLO

De acuerdo a estudios realizados por Mamiya y Onoda⁽³⁾, uno de los espineles más comunes de vanadio es el MgV_2O_4 , el cual, bajo las condiciones de procesamiento del acero en convertidores, es factible de ser encontrado como compuesto estable en la composición química de la escoria de convertidor.

Para alcanzar la estabilidad del vanadio en la escoria, a la forma del espinel mencionado, se requiere un aporte de Mg mediante la adición de dolomita al proceso, lo cual adicionalmente permite la protección del revestimiento refractario.

Al contar con un soplado más corto, en busca de alcanzar mayores niveles de carbono en el acero a sangrar, tanto la cantidad como la oportunidad para la adición de elementos formadores de escoria se tornan relevantes. En el caso particular de la formación de compuestos estables para la retención del vanadio en la escoria, la adición de dolomita debe ser limitada, mientras que la oportunidad de adición debe ser suficientemente temprana para asegurar la formación de dichos compuestos.

A fin de determinar el óptimo aporte de escorificantes para el control de residuales de vanadio en el proceso de convertidores, se efectuó un estudio de la evolución de la composición química del baño metálico y de la escoria durante el proceso de soplado^{(7),(8),(9)}, mediante muestreos parciales a distintas etapas del proceso.

Junto con lo anterior, se agregaron durante el soplado distintas cantidades de dolomita, a fin de analizar el grado de estabilidad del vanadio en la escoria,

registrando el porcentaje de este elemento en el acero, tanto antes del sangrado como al momento de llegada a los hornos de cuchara, evaluando la reversión del vanadio en el proceso. Se efectuaron adiciones de dolomita a partir del tercer minuto de soplado, posterior a la homogeneización del baño en el convertidor.

Durante el período del estudio, la dolomita utilizada en los convertidores de CSH correspondió a dolomita cruda. La adición de dolomita varió entre 0 y 4.000 kg por hornada.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Espineles

El estudio desarrollado para evaluar la evolución de la composición de la escoria de convertidor, se basó en análisis de escorias bajo difracción de rayos X, realizados en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Concepción.

El resultado de los análisis registró la presencia de los siguientes compuestos de magnesio-vanadio:

Tabla 2. Compuestos de Vanadio en Escoria de Acero.

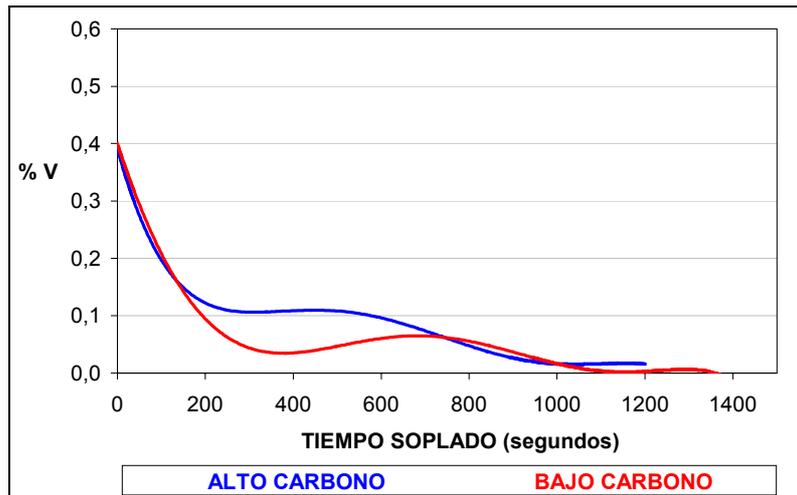
Minuto Soplado	Compuesto	Fórmula
6	Goldmanita	$\text{Ca}_3(\text{V,Fe,Al})_2(\text{SiO}_4)_3$
	Óxido de Magnesio-Vanadio	MgV_2O_5
	Óxido de Calcio-Vanadio	$\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$
12	Óxido de Calcio-Magnesio-Vanadio	$\text{Ca}_5\text{Mg}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$
	Óxido de Magnesio-Vanadio	MgV_2O_6
	Vanadil Fosfato	$\text{VO}(\text{PO}_3)_2$
14	Óxido de Calcio-Magnesio-Vanadio	$\text{Ca}_5\text{Mg}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$
	Óxido de Vanadio	V_3O_4
	Fosfato de Vanadilo	$(\text{VO}_2)\text{P}_2\text{O}_7$
Fin de Soplado	Óxido de Calcio-Magnesio-Vanadio	$\text{Ca}_5\text{Mg}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$

Fuente: CSH.

La presencia del espinel MgV_2O_4 no es detectada durante el proceso de convertidores; sin embargo, se encuentran otros óxidos de Mg-V, que confirman una mayor estabilidad del elemento en la escoria, gracias al aporte de Mg por la adición de dolomita durante el proceso.

3.2 Evolución del Vanadio en el Proceso de Convertidores

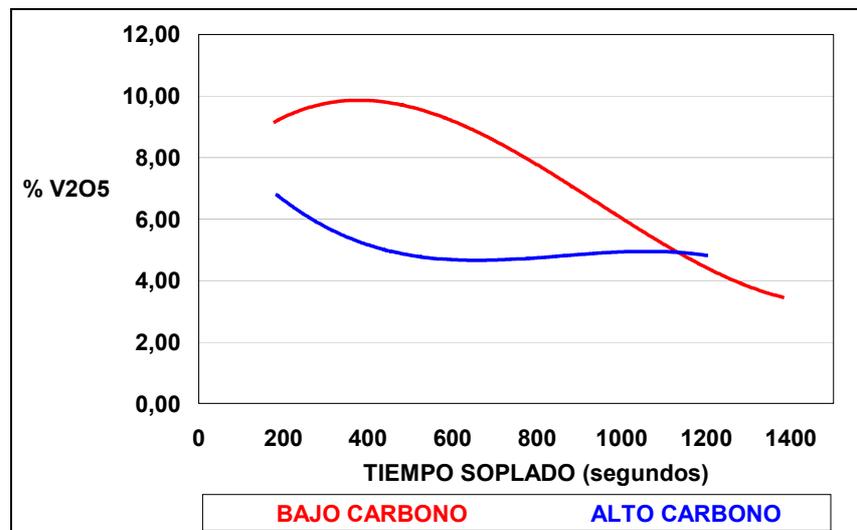
Paralelamente al estudio de la composición de la escoria, se realizaron análisis del acero procesado en laboratorios de CSH. Se compararon análisis de aceros de bajo contenido de carbono, frente a aceros de alto carbono.



Fuente: CSH.

Figura 2. Evolución del Vanadio en el Acero durante el Soplado.

Al finalizar el soplado, se observa una marcada diferencia en los contenidos finales de vanadio residual en el acero; en aceros de mayor contenido de carbono de final de soplado, el residual de vanadio puede llegar a ser hasta tres veces superior del de aceros de bajo carbono, dada la menor oxidación alcanzada por este elemento en el baño de acero, así como también a un soplado de menor duración. Por otra parte, la evolución del contenido de vanadio retenido en la escoria se presenta como sigue:



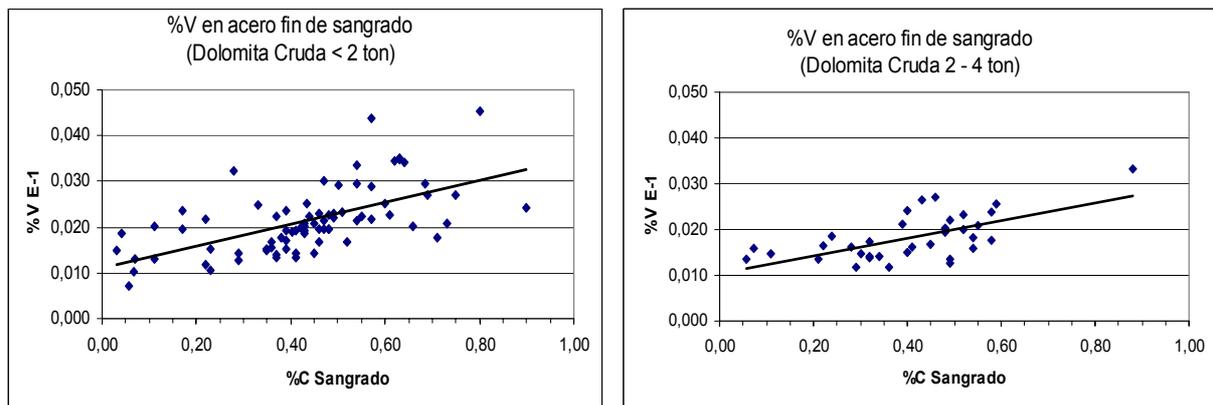
Fuente: CSH.

Figura 3. Evolución del Vanadio en Escoria de Convertidor durante el Soplado.

Se observa que, al finalizar el soplado de un acero de alto contenido de carbono final, el vanadio en la escoria llega a niveles de equilibrio, efecto asociado a una oxidación menos intensa, respecto a aceros de bajo carbono, donde se registra un fuerte aumento de los óxidos de hierro en la etapa final de soplado, reduciendo los porcentajes de los otros óxidos respecto del total de la escoria. La menor formación de óxidos en aceros de alto carbono favorece la reversión del vanadio al acero en etapas posteriores al soplado.

3.3 Control de Residuales de Vanadio en Aceros Alto Carbono

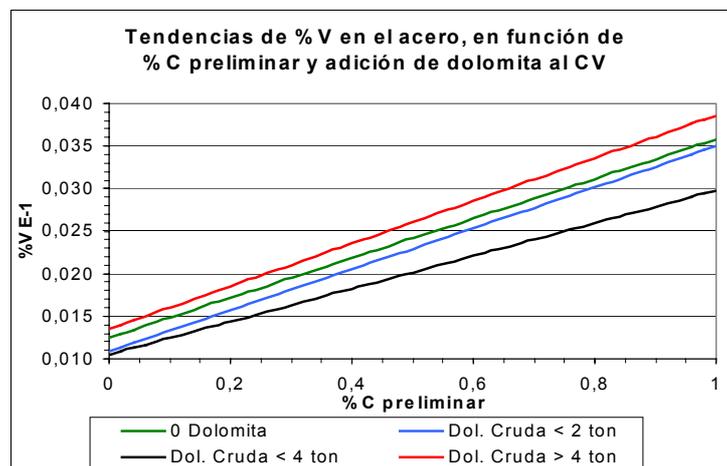
Se observa una alta dispersión en los resultados alcanzados con cantidades de dolomita cruda mayores a 2.000 kg. y en aquellas hornadas donde no se agregó el escorificante. De igual forma, en ambos extremos del estudio, se observan mayores residuales de vanadio en el acero después del sangrado del convertidor. Ambos factores conjugados son los que se traducen en hornadas fuera de especificación química por residuales de vanadio.



Fuente: CSH.

Figura 4. Dispersión del Vanadio en Aceros Alto Carbono.

Una adición limitada de dolomita cruda, establecida en aproximadamente 2.000 kg (500 kg. de dolomita calcinada) para una hornada de 110 toneladas de producto, reduce el contenido residual de vanadio en el acero, así como también disminuye la reversión de éste desde la escoria formada, en hasta un 30%, respecto de aquellos casos con mayor o nula adición de dolomita.



Fuente: CSH.

Figura 5. Tendencia de %V en Aceros Alto Carbono.

La aplicación de dolomita como agente de retención de vanadio fue introducida en junio de 2002, mientras que la estandarización de las cantidades a aplicar por hornada fue definida en junio de 2003, luego de pruebas aplicadas sobre más de 500 hornadas de aceros calidad molienda.

A partir del año 2001, período en el cual se registran las mayores incidencias de hornadas fuera de especificación por presencia de vanadio residual, la aplicación de cantidades limitadas de dolomita ha permitido disminuir la incidencia de casos en más de un 70%. Paralelamente, la producción de aceros de alto carbono destinados a medios de molienda se ha visto fuertemente incrementada en los últimos años, como se muestra a continuación:

Tabla 3. Producción de Aceros Calidad Molienda vs. Hornadas Fuera de Especificación por Vanadio

Año	Hornadas Molienda	Hornadas F/Esp. %V
2001	632	42
2002	783	23
2003	818	6
2004	1262	10
2005	2002	6
2006	1929	5

Fuente: CSH.

4 DISCUSIÓN

En el procesamiento de los aceros de alto contenido de carbono mediante un perfil de soplado de menor flujo de oxígeno y mayor altura de lanza, el aporte controlado de dolomita facilita la formación de compuestos de alta estabilidad, que permanecen en la escoria y minimizan la reversión de vanadio al acero luego del sangrado. Si bien las referencias hacen clara mención al espinel MgV_2O_4 como resultado del proceso de formación de escoria, los estudios realizados entre CSH y la Universidad de Concepción sólo determinaron su presencia en la escoria de convertidor durante el soplado, pero no en la escoria de final de proceso.

La retención del vanadio como constituyente de la escoria se establece bajo la forma de un óxido de calcio-magnesio-vanadio, de composición $Ca_5Mg_4V_6O_{24}$, el cual comienza a formarse durante la segunda mitad del soplado, reemplazando los óxidos de magnesio-vanadio tipo espinel inicialmente generados en el proceso. Este óxido demuestra alta estabilidad y minimiza la reversión del vanadio durante el sangrado y en la etapa de metalurgia secundaria.

5 CONCLUSIÓN

A la fecha, habiéndose estandarizado el procedimiento de adición de cantidades limitadas de dolomita en el soplado de aceros de Alto Carbono, CSH ha logrado reducir en más de un 70% la incidencia de casos fuera de especificación por alto residual de vanadio, bajando los costos de no calidad asociados a la degradación de este tipo de productos. Esta reducción es mayor, si se considera el marcado aumento en la producción de aceros calidad molienda, a partir del año 2004.

REFERENCIAS

- 1 R. Selin, **Vanadium in Ore-based Iron and Steelmaking**, LKAB Monograph, Nov. 2000. Disponible en:
<http://www.lwr.kth.se/Publikationer/PDF_Files/LWR_REPORT_3009.pdf>
- 2 H. Preßlinger, K. Klepp, **Vanadium in Converter Slags**, Steel Research, 73, p. 522-525, 2002.
- 3 H. Mamiya, M. Onoda, **Electronic States of Vanadium Spinels MgV_2O_4 and ZnV_2O_4** , Solid State Communications, Vol. 95 (4), p. 217-221, 1995.
- 4 A. Polyakov, **The Mechanism of Reaction Between Vanadium Iron and a Gaseous Oxidizing Agent**, Contemporary Problems of Metallurgy, p. 301-307, 1960.
- 5 W. Howanski, T. Kalep, T. Swift, **Optimizing BOF Slag Control Through the Application of Refractory Darts**. Iron & Steel Technology, p. 36-43, Nov. 2006.
- 6 W. Da Silva, D. Bergman, N. Lindfors, **Slag Carryover in Oxygen Converters: An International Review**. MEFOS, Sweden. In: 1996 Steelmaking Conference Proceedings, ISS, 1996.
- 7 C. Cicutti, M. Valdez, T. Pérez, R. Donayo, A. Gómez, J. Petroni, **Estudio de la Evolución de la Escoria y el Baño Metálico en el Convertidor**. In: 12º Seminario de Acería – IAS. Noviembre 1999, p. 629-638.
- 8 J. Navarrete, M. Sánchez, J. Concha, P. Lucero, **Efecto de la Adición de Dolomita en la Reversión de Vanadio Durante el Proceso de Acería**, Dpto. Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción, Chile, 2004.
- 9 J. Navarrete, M. Sánchez, J. Concha, N. Monsalve, **Caracterización de Compuestos de Vanadio en Escorias de Acería**, Dpto. Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción, Chile, 2005.
- 10 R. Selin, **Studies on MgO Solubility in Complex Steelmaking Slags in Equilibrium with Liquid Iron and Vanadium between Slags and Metal at MgO Saturation". Part I. Reference System $CaO-FeO^*-MgO_{sat}-SiO_2$** , Scand. J. of Metallurgy, 20, 1991, p. 279-299.